



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS

Departamento de Química Física Aplicada

**Modificación de fotocatalizadores basados en
CdS mediante control nanoestructural, dopado e
hibridación con grafeno para producción de
hidrógeno bajo luz visible**

Tesis Doctoral

Erika Soto Morillo



Instituto de Catálisis y Petroleoquímica
Consejo Superior de Investigaciones Científicas

Madrid, 2019

Erika Soto Morillo

**Modificación de fotocatalizadores basados en CdS mediante
control nanoestructural, dopado e hibridación con grafeno
para producción de hidrógeno bajo luz visible**

Memoria para aspirar al grado de

DOCTOR EN QUÍMICA APLICADA

Director:

Dr. Rufino M. Navarro Yerga

Investigador Científico del CSIC

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica

Consejo Superior de Investigaciones Científicas

Madrid, 2019

La realización de este trabajo ha sido posible gracias al apoyo económico prestado por la Secretaría de Estado de Investigación, Desarrollo e Innovación a través del proyecto CTQ2013-48669-P, del Ministerio de Economía y Competitividad, y a la concesión de una beca de Formación de Personal Investigador (FPI) convocatoria 2014 BES-2014-069481, por el Ministerio de Economía y Competitividad.

A mi madre y a mi hermana.

A Ángel y a Aarón.

*“Y una vez que la tormenta termine,
no recordarás cómo lo lograste, cómo sobreviviste.
Ni siquiera estarás seguro si la tormenta ha terminado realmente.
Pero una cosa sí es segura... Cuando salgas de esa tormenta,
no serás la misma persona que entró en ella.
De eso se trata esta tormenta”*

Haruki Murakami

“Hajime”

ÍNDICE GENERAL

Resumen/Summary	2
Capítulo 1. Introducción	16
Capítulo 2. Objetivos	74
Capítulo 3. Materiales, metodología experimental y técnicas de caracterización	80
Chapter 4. Effect of addition of In, Ga, Ag-In and Ag-Ga over the structure and photoactivity of CdS prepared by solvothermal method	130
Capítulo 5. Efecto de las variables de preparación sobre la estructura y fotoactividad de CdS modificado con Ag preparado mediante síntesis solvotérmica	172
Capítulo 6. Estudio de la hibridación del CdS modificado con Ag con óxido de grafeno	278
Capítulo 7. Conclusiones/Conclusions	356
Anexo I. Índice de tablas	372
Anexo II. Índice de figuras	378
Anexo III. Publicaciones y contribuciones a congresos derivados de la Tesis Doctoral	393

RESUMEN



Summary

Resumen

El trabajo de investigación que ha dado lugar a la presente memoria de tesis doctoral se ha desarrollado en el Grupo de Energía y Química Sostenibles del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC). Se encuentra englobado dentro de la línea de producción y usos del hidrógeno, concretamente en la línea de desarrollo de fotocatalizadores eficientes para la producción de hidrógeno a partir de agua con luz solar. Para su realización he contado con la financiación del Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO) a través del proyecto CTQ2013-48669-P y de la concesión de una beca de Formación de Personal Investigador (FPI) BES-2014-069481.

El panorama energético actual basado en la explotación de recursos fósiles supone importantes problemas medioambientales que requieren un cambio en el paradigma energético hacia un sistema más sostenible. El tránsito hacia un sistema energético sostenible usando hidrógeno como vector energético supone el desarrollo de los procesos de obtención de hidrógeno atendiendo a criterios de sostenibilidad, viabilidad y competitividad económica, protección medioambiental y seguridad de suministro. Entre las tecnologías disponibles para la producción de hidrógeno, los procesos fotocatalíticos para la fotodisociación de la molécula de agua son de gran interés científico puesto que se basa en el empleo de dos de los recursos renovables más abundantes: el sol y el agua. Sin embargo a pesar de lo atractivo del concepto aún no se ha alcanzado el valor de eficiencia mínimo para su aplicación práctica. Los parámetros fisicoquímicos que mayor influencia ejercen sobre la actividad de los fotocatalizadores son su propiedades electrónicas, estructurales y superficiales, pues definen la capacidad de absorción de luz del fotocatalizador para generar electrones y huecos, su transporte y/o recombinación y las reacciones de oxidación/reducción que tienen lugar sobre la superficie del material. Entre los fotocatalizadores más empleados se encuentran los óxidos, oxinitruros, oxisulfuros y los sulfuros,

destacando entre ellos el CdS. Este fotocatalizador ha suscitado gran interés puesto que tiene un band gap estrecho (2.4 eV) que permite la absorción de luz en el intervalo visible y sus bandas de valencia y de conducción se encuentran en potenciales adecuados para llevar a cabo las reacciones de oxidación y reducción de H^+ hacia H_2 . Sin embargo la eficiencia de este fotocatalizador es aún limitada, por lo que se estudian diversas estrategias para aumentar su eficiencia para la producción de hidrógeno. El control de la nanoestructura, la modificación de la estructura electrónica de bandas mediante la formación de soluciones sólidas o dopado, el empleo de co-catalizadores o la hibridación con materiales conductores como el grafeno, son estrategias que permiten incrementar la eficiencia y fotoactividad del CdS.

En este escenario, el principal objetivo de la tesis doctoral es el desarrollo de fotocatalizadores basados en CdS de elevada actividad para la producción de hidrógeno bajo luz visible a través del control de su nanoestructura, la formación de soluciones sólidas, dopado y su hibridación con grafeno. Este estudio se ha llevado a cabo empleando la metodología de síntesis solvotérmica, utilizando elementos aliovalentes como el In^{3+} , Ga^{3+} y Ag^+ para la formación de soluciones sólidas y dopado, el estudio de las variables de preparación (concentración y fuente de azufre, sal precursora de cadmio y temperatura) así como el estudio de los métodos de reducción del óxido de grafeno y su empleo en la hibridación de fotocatalizadores CdS y CdS modificado con plata.

La memoria de tesis doctoral se ha estructurado en siete capítulos distribuidos como sigue. En el primer capítulo se incluye una revisión del estado del arte sobre los procesos de producción de hidrógeno, prestando mayor atención a los retos a los que se enfrentan los procesos fotocatalíticos para la obtención de hidrógeno a partir de luz solar. En el segundo capítulo se exponen los objetivos establecidos en esta investigación y la metodología seguida para alcanzarlos. En el tercer capítulo se describen los materiales y procedimientos experimentales aplicados para la preparación de los fotocatalizadores, el fundamento teórico de las técnicas de caracterización aplicadas y el procedimiento para la medición de la actividad de los materiales sintetizados. Los capítulos del cuarto al sexto recogen los principales resultados experimentales obtenidos en la tesis doctoral, incluyendo en cada uno de

ellos una breve descripción específica para enmarcar los antecedentes y objetivos del capítulo en cuestión. En el capítulo siete se resumen las principales conclusiones extraídas del trabajo de investigación. Finalmente, se incluyen cuatro anexos que incluyen: i) Recomendaciones, ii) Índice de tablas, iii) Índice de pies de figura y iv) publicaciones y contribuciones a congresos derivados de la Tesis Doctoral.

Principales resultados

En el **Capítulo 4** se ha estudiado el efecto de la incorporación de los iones aliovalentes In^{3+} , Ga^{3+} , $\text{Ag}^+-\text{In}^{3+}$ y $\text{Ag}^+-\text{Ga}^{3+}$ sobre la nanoestructura y fotoactividad del CdS. En este apartado se determinó que la síntesis solvotérmica permite la inserción de los iones Ga^{3+} , In^{3+} , $\text{Ga}^{3+}/\text{Ag}^+$ and $\text{In}^{3+}/\text{Ag}^+$ en la estructura hexagonal de las del CdS nanoestructurado en forma de nanobarras. Esta inserción modifica el ancho de la banda prohibida al producirse el desplazamiento relativo de la banda de valencia y de conducción. El desplazamiento de la banda de valencia hacia mayores potenciales genera una pérdida de actividad de los fotocatalizadores al reducirse el potencial de los huecos para la oxidación del par $\text{S}^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$. La muestra más activa, CdS-AgGa, mostró estrechamiento del band gap y un desplazamiento de la banda de valencia hacia potenciales menores, lo que incrementó su capacidad de absorción de luz. Este fotocatalizador también mostró cierta segregación de partículas de plata en superficie que asisten el proceso fotocatalítico al promover una mejor separación de cargas gracias al efecto plasmónico (SPR).

En el **Capítulo 5** se ha llevado a cabo un estudio sistemático de las variables de síntesis solvotérmica (concentración y fuente de azufre, sal precursora de cadmio y temperatura) para la optimización de la preparación de fotocatalizadores CdS modificados con plata. El estudio de la **concentración de azufre** mostró que el empleo de concentraciones altas de azufre ($\text{S}:\text{Cd}=3$) permitía obtener nanobarras cristalinas con una elevada relación de aspecto junto con la segregación de plata en forma de sulfuro. A menor concentración de azufre ($\text{S}:\text{Cd}=2$), se obtuvieron nanobarras de menor longitud y anchura con inserción de plata en su estructura lo que produjo la modificación de la estructura electrónica del fotocatalizador, permitiendo absorber un mayor intervalo del espectro visible y una mejor gestión de los pares electrón-hueco generados. La comparativa entre las **fuentes de azufre** seleccionadas

(azufre elemental, L-Cisteína y tiourea) mostró diferencias estructurales y morfológicas así como diferente grado de inserción de plata en la estructura del CdS asociadas a la naturaleza del precursor de azufre. Dichas diferencias fueron consecuencia de la diferente velocidad relativa de liberación de iones S^{2-} al medio. En el caso de azufre elemental (velocidad lenta de generación de S^{2-}) dio lugar a la formación de nanobarras de CdS con elevada relación de aspecto e inserción de plata en su estructura. La L-Cisteína (velocidad media de generación de S^{2-}) dio lugar a la generación de nanobarras de menores dimensiones y con una mayor inserción de plata en la estructura del CdS. La muestra más activa fue la que se preparó con tiourea, que libera iones S^{2-} de manera muy rápida dando lugar a una etapa de nucleación muy rápida que favorece la segregación de plata en forma de Ag_2S y la aparición de dominios cristalinos de pequeño tamaño (*quantum dots*, QD). La combinación de estructuras QD y la segregación de sulfuro de plata formando una heterounión con el CdS promueve la deslocalización de los portadores de carga, reduce los fenómenos de recombinación e incrementa la fotoactividad. Las **sales precursoras de cadmio** (nitrato, cloruro y acetato) también ejercen influencia sobre las propiedades fisicoquímicas del fotocatalizador atendiendo a su solubilidad en el medio de reacción. Los resultados mostraron que la velocidad de liberación de iones Cd^{2+} en relación a los iones S^{2-} interviene en los mecanismos de nucleación y crecimiento de las estructuras. La elevada solubilidad del nitrato de cadmio facilita la formación de gran cantidad de núcleos primarios CdS que coalescen formando nanobarras de CdS de elevada cristalinidad, segregándose sulfuro de plata sin producirse su inserción en la estructura del CdS. El cloruro de cadmio presenta menor solubilidad que el nitrato, dando lugar a mezclas de estructuras laminares, dominios cristalinos de pequeño tamaño (*quantum dots*) y nanobarras con cierta inserción de iones Ag en la estructura del CdS. La sal menos soluble, el acetato de cadmio, dio lugar a la formación de un bajo número de núcleos primarios CdS generando estructuras laminares con dominios cristalinos de pequeño tamaño (*quantum dots*, QD). Con este precursor parte de la plata se inserta en la estructura del CdS y el resto se segrega en forma de Ag_2S . Esta muestra fue la más activa como resultado de la combinación de estructuras cristalinas monodimensionales de CdS, *quantum dots* y Ag_2S . La modificación de la **temperatura de síntesis** genera cambios estructurales y afecta al estado de oxidación

de las especies Ag. A bajas temperaturas ($<120\text{ }^{\circ}\text{C}$) se obtienen nanobarras de baja cristalinidad con dominios cristalinos con fuerte efecto de confinamiento cuántico (QD), produciéndose la segregación mayoritaria de Ag en forma de sulfuro para formar heterouniones CdS/Ag₂S. A temperaturas superiores ($>120\text{ }^{\circ}\text{C}$), se obtienen nanobarras altamente cristalinas con elevada relación de aspecto, produciéndose además la reducción de Ag⁺ a Ag⁰ y la eliminación de los QD. Los resultados de actividad mostraron que la temperatura óptima de preparación fue de $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, pues permite la obtención de fotocatalizadores que combinan estructuras QD y heterouniones CdS/Ag₂S, resultando muy efectivos para la deslocalización y separación de portadores de carga.

En el **Capítulo 6** se presenta el estudio correspondiente a la hibridación de fotocatalizadores (Ag)CdS con óxido de grafeno reducido. Este capítulo se estructuró en tres partes: influencia de la metodología de reducción del óxido de grafeno, preparación de sistemas híbridos CdS-rGO y por último la preparación de sistemas híbridos AgCdS-rGO. Se estudió *reducción del óxido de grafeno* con tres reductores diferentes (etilendiamina, hidracina y ácido yodhídrico) obteniendo diferentes grados de eliminación de los grupos oxigenados del GO, dando lugar a muestras rGO-x con diferentes características superficiales y estructurales. La reducción con etilendiamina (rGO/EDA) fue poco efectiva ya que no logra la completa eliminación de los grupos oxigenados contenidos entre las láminas del GO. La hidracina atacó preferencialmente a los grupos epoxi e hidroxilo siendo la muestra rGO/N₂H₄ la que presenta mayor grado de deslaminación y crecimiento de las láminas. El tratamiento con HI es el más efectivo en la eliminación de grupos oxigenados del GO, obteniendo un óxido de grafeno muy reducido, con elevada fragmentación y un importante grado de apilamiento de las láminas. La incorporación de los óxidos de grafeno reducido al CdS para la *preparación de sistemas híbridos CdS-rGO* modifica la agregación de las partículas primarias de CdS, el desarrollo de nanoestructuras tipo quantum dots y produce modificaciones en el grado de exposición y contacto superficial del óxido de grafeno reducido con el CdS. En todos los híbridos el óxido de grafeno reducido actuó como promotor de la fotoactividad del CdS, siendo el híbrido CdS-rGO/HI el más activo debido a la elevada

concentración de quantum dots y los contactos rGO/HI que permitieron una mayor deslocalización de los portadores de carga. En último lugar se estudió la **hibridación AgCdS-rGO** con tres cargas de óxido de grafeno reducido rGO-HI (0.5, 1 y 1.5% p/p). Se observaron diferencias en la agregación de las partículas y el contacto entre AgCdS y rGO en función de la carga rGO empleada. Además el proceso de síntesis solvotérmica produce la reducción parcial de especies de Ag^+ a Ag^0 . La hibridación AgCdS/rGO no supuso una mejora de la fotoactividad del AgCdS debido a la pérdida de las heterouniones activas CdS/Ag₂S en el AgCdS por reducción de las especies Ag^+ a Ag^0 por la presencia de grafeno reducido así como al bloqueo superficial del rGO sobre los centros de reacción superficial del AgCdS.

Summary

The research work included in this thesis dissertation has been carried out at the Sustainable Energy and Chemistry Group of the Institute of Catalysis and Petrochemistry (CSIC). The research work is part of the research line devoted to hydrogen production and uses and specifically to the development of efficient photocatalysts for the production of hydrogen from water using solar light. The activities were funded by the Ministry of Economy and Competitiveness (MINECO) through the CTQ2013-48669-P project and the awarding of a Research Training Grant (FPI) BES-2014-069481.

The current energy model based on the exploitation of fossil resources provokes serious environmental problems that require a change in the energy model towards a more sustainable system. The transition to new renewable energy systems with hydrogen as energy carrier needs the development of hydrogen production processes that assure sustainability, economic viability and competitiveness, environmental protection and security of supply.

Among the available technologies for hydrogen production, the photocatalytic processes for the photo-dissociation of the water molecule are of great scientific interest since it is based on the use of the two most abundant renewable resources: sun and water. However, despite the feasibility of the concept, the minimum efficiency value for its practical application has not yet been achieved. The physicochemical parameters that control the final activity of photocatalysts are the electronic, structural and surface properties, as they define the light absorption capacity to generate electrons and hole pairs, the capacity to transport and/or to recombine the charges, and the capability to perform the oxidation/reduction surface reactions. Among the most commonly used photocatalysts (oxides, oxynitrides, oxisulfides and sulfides), the CdS appears as an attractive formulation since it has a

narrow band gap (2.4 eV) that allows the absorption of light in the visible range and its valence and conduction bands are in suitable potentials to carry out the reduction/oxidation of water to produce H_2 and O_2 . However, the efficiency of this photocatalyst is still limited and several strategies are being studied to increase its efficiency and potential for hydrogen production: (i) the control of the nanostructure, (ii) the modification of the electronic band structure through the formation of solid solutions or doping and (iii) the use of co-catalysts or hybridization with conductive materials such as graphene.

In this scenario, the main objective of the PhD thesis dissertation was the development of highly active photocatalysts based on CdS to produce hydrogen under visible light through the control of its nanostructure, the formation of solid solutions, doping and the hybridization with graphene. We used the solvothermal synthesis methodology to form solid solutions or doped CdS using aliovalent elements such as In^{3+} , Ga^{3+} and Ag^+ . We studied the effect of different variables of synthesis (sulfur concentration, sulfur source, cadmium salt precursor and temperature) over the nanostructuration of the CdS and, over optimized CdS structures modified with Ag we also studied its hybridization with reduced graphene oxide nanostructures.

The dissertation has been structured in seven chapters. The first chapter includes a review about the state of art of the hydrogen production processes, paying greater attention to the photocatalytic hydrogen production using solar light. The second chapter exposes the main objectives of this research and the methodology to achieve them. The third chapter describes the materials and experimental procedures applied for the preparation, characterization and activity measurements of the synthesized materials. The core of this Dissertation is formed by the experimental results obtained in the research and presented in the chapters 4-6. Each experimental chapter includes a specific introduction to focus the discussion of the results. The chapter 7 summarizes the main conclusions of the research and finally the annexes chapter includes: i) index of the table captions, ii) index of figures figures and iii) list of publications and contributions to conferences derived from the PhD dissertation.

Main results

In the **Chapter 4** the effect of the incorporation of the aliovalent ions In^{3+} , Ga^{3+} , $\text{Ag}^+-\text{In}^{3+}$ and $\text{Ag}^+-\text{Ga}^{3+}$ on the nanostructure and photoactivity of the CdS has been studied. It was found that the solvothermal synthesis of the CdS allows the insertion of Ga^{3+} , In^{3+} , $\text{Ga}^{3+}-\text{Ag}^+$ and $\text{In}^{3+}-\text{Ag}^+$ ions into the hexagonal structure of the CdS. This insertion modifies the band gap of CdS due to the relative displacement of the valence and conduction band. The shift of the valence band towards higher potentials generates a loss of activity of the photocatalysts because the potential for the oxidation of $\text{S}^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$ was reduced. The most active photocatalyst, CdS-AgGa, showed a band gap narrowing with a shift of the valence band towards lower potentials that increases its light absorption capacity. In addition, this photocatalyst also showed some segregation of silver particles on the surface that assist the photocatalytic process by promoting a better separation of charges thanks to the plasmonic effect (SPR).

In the **Chapter 5** a systematic study about the influence of solvothermal synthesis variables (sulfur concentration and sulfur source, cadmium salt precursor and temperature) on structure and photoactivity of silver-modified CdS photocatalysts has been carried out in order to optimize its synthesis. The study of the **sulfur concentration** showed that the use of high sulfur concentration ($\text{S}:\text{Cd}=3$) leads to the formation of crystalline nanorods with a high aspect ratio and with segregation of silver sulfide. At lower sulfur concentration ($\text{S}:\text{Cd}=2$), nanorods of shorter length and width were obtained with insertion of Ag^+ in the CdS lattice. This fact causes the modification of the electronic band structure of the photocatalyst, allowing the solar light absorption in the visible range, a better management of the electron-hole pairs generated and higher photoactivity. The study corresponding to the influence of **sulfur sources** (elemental sulfur, L-Cysteine and thiourea) showed structural and morphological differences of CdS as well as different insertion degree of Ag^+ ions in its structure depending on the nature of the sulfur precursor. These differences are derived from the relative rate of release of S^{2-} ions into the medium. In the case of elemental sulfur (low rate) nanorods with high aspect ratio and some insertion of silver at structural level were produced. The L-Cysteine (medium rate) generates smaller nanorods with a larger insertion of Ag^+ ions into the structure of the

CdS. The most active sample was that prepared with thiourea, which releases S^{2-} quickly giving rise to a very fast nucleation that favours the segregation of silver sulfide and the appearance quantum dots (QD). The combination of QD structures and the segregation of silver sulfide species forming a heterojunction with CdS promote the delocalization of the electron hole pairs, reduce the recombination phenomena and increase the photoactivity. The ***cadmium salt precursors*** (nitrate, chloride and acetate) also influence on the physicochemical properties of the CdS based photocatalyst depending on its solubility in the reaction medium. The results showed that the release rate of Cd^{2+} ions respect to that of S^{2-} defines the nucleation and growth mechanisms of the CdS structures. The high solubility of cadmium nitrate facilitates the formation of a large number of primary CdS nuclei that evolve forming high crystalline CdS nanorods and segregating silver sulfide without Ag^+ insertion into the CdS lattice. Cadmium chloride showed less solubility than nitrate, giving rise to mixtures of lamellar structures, small crystalline domains (QD) and nanorods with some insertion of Ag^+ ions into the CdS lattice. The lowest soluble salt, cadmium acetate, forms a lower number of primary CdS nuclei generating lamellar structures with quantum dots (QD) and the most of Ag segregated in the form of Ag_2S . This sample was the most active as consequence of monodimensional crystalline structures of CdS with QD and the formation of heterojunctions with Ag_2S . The modification of the ***solvothermal temperature*** generates structural changes and affects the oxidation state of the Ag species. At low temperature ($<120\text{ }^{\circ}C$) nanorods of low crystallinity with quantum dots (QD) were obtained together with the segregation of Ag to form the CdS/ Ag_2S heterojunctions. At higher temperature ($>120\text{ }^{\circ}C$), highly crystalline nanorods without quantum dots are obtained together with the reduction of Ag^+ towards Ag^0 . The photoactivity measurements showed that the optimal synthesis temperature was $120\text{ }^{\circ}C$ because it forms photocatalysts which combine CdS/ Ag_2S heterojunctions and quantum dots structures highly effective for the delocalization and separation of electron and holes.

Finally, the **Chapter 6** presents the study about the hybridization of (Ag)CdS photocatalysts with reduced graphene oxide (rGO). This chapter is articulated in three parts: graphene oxide reduction treatments, preparation of hybrid systems CdS-rGO and finally the preparation of hybrid systems AgCdS-rGO. Three reducing agents

were employed for the **reduction of graphene oxide** (ethylenediamine, hydrazine and hydroiodic acid) obtaining different reduction degree of the oxygenated groups of GO and reduced graphenes with different surface and structural properties. The reduction treatment with ethylenediamine (rGO/EDA) does not achieve the complete elimination of the oxygenated groups. The treatment with Hydrazine showed the highest delamination and growth of the sheets in the reduced graphenes while the HI treatment was the most effective reduction treatment leading to reduced graphenes with high fragmentation and a significant stacking degree of the sheets.

The **hybridization of CdS-rGO** modifies the aggregation of the primary particles of CdS, the development of quantum dots nanostructures and produces modifications in the exposure degree and surface contact of the rGO with the CdS. In all cases, the reduced graphene acts as a promoter for the photoactivity of the CdS, being the hybrid CdS-rGO/HI the most active due to the high concentration of quantum dots and its highly conductive structure that allows greater delocalization of the photogenerated carriers. The **hybridization of AgCdS/rGO** was studied with different reduced rGO-HI graphene oxide loadings (0.5, 1 and 1.5% w/w). Differences in particle aggregation and contact between AgCdS and rGO were observed depending on the rGO loading. The solvothermal synthesis of AgCdS/rGO hybrids produces the partial reduction of Ag^+ to Ag^0 . These hybrids AgCdS/rGO showed lower photoactivity than AgCdS reference sample, which was attributed to the loss of the CdS/Ag₂S heterojunctions by reduction to Ag^0 and to the partial blocking of the AgCdS surface by the rGO species.

CAPÍTULO 1



Introducción

Capítulo 1

Introducción

1.1. Escenario energético actual.....	20
1.2. El hidrógeno como vector energético.....	22
1.3. Producción de hidrógeno.....	24
1.4. Procesos de producción de H₂ a partir de combustibles fósiles.....	26
1.4.1. Reformado con vapor	26
1.4.2. Oxidación parcial	27
1.4.3. Reformado autotérmico	28
1.4.4. Pirólisis de hidrocarburos	28
1.5. Procesos de producción de H₂ a partir de fuentes renovables	29
1.5.1. Rutas de producción a partir de biomasa	29
1.5.2. Rutas de producción a partir del agua.....	30
1.6. Producción de hidrógeno mediante fotocatálisis	33
1.6.1. Fundamentos de la disociación fotocatalítica de agua.....	33
1.6.2. Desarrollo de fotocatalizadores para la disociación de agua	36
1.7. Estrategias para la mejora de la eficiencia de fotocatalizadores	39
1.7.1. Nanodiseño	40
1.7.2. Ingeniería de bandas	41
1.7.2.1. <i>Dopado</i>	42
1.7.2.2. <i>Formación de soluciones sólidas</i>	43
1.7.3. Modificación de la reactividad superficial mediante la adición de co-catalizadores	44
1.7.4. Sistemas nanocompuestos	45
1.8. El CdS como fotocatalizador	48
1.9. Enfoque de la Tesis Doctoral	55
1.10. Referencias bibliográficas.....	56

1

Introducción

1.1. Escenario energético actual

La energía es el pilar básico en el desarrollo de la economía mundial y su suministro se basa en más del 80% en la explotación de recursos fósiles como el petróleo, carbón y el gas natural (Figura 1.1.), según datos extraídos del informe publicado por la IEA en 2017 [1].

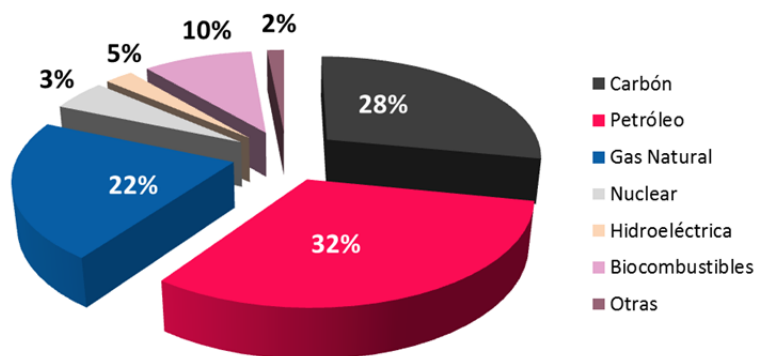


Figura 1.1. Distribución de suministro mundial de energía en 2016 (Adaptada de [1])

Estudios de prospección energética con un horizonte situado en el año 2040 [2], prevén que la demanda de energía a nivel mundial continuará aumentando, debido especialmente al crecimiento de economías emergentes como China, India o África (Figura 1.2), y que no será compensado con la reducción prevista de la demanda en Europa, Estados Unidos y Japón (Figura 1.2).

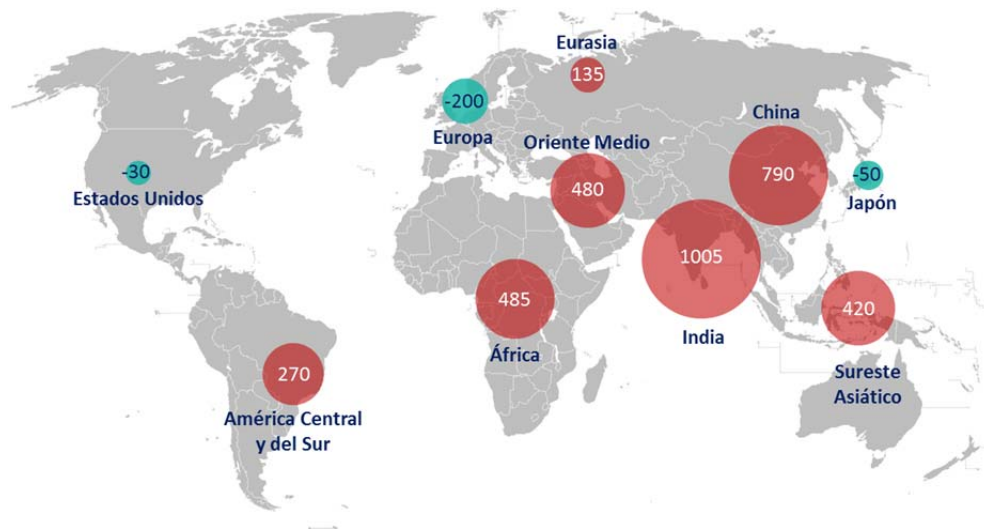


Figura 1.2. Previsión mundial de la variación en la demanda de energía en el periodo 2016-2040; Valores expresados en millones de toneladas equivalentes de petróleo, Mtep ([3])

Este aumento de la demanda de energía en un escenario de distribución localizada de recursos fósiles, de limitación de sus reservas y de creciente complejidad en su extracción [4], ha generado gran incertidumbre en torno al precio de la energía y la garantía de su suministro. Ante estas perspectivas, el mantenimiento de un sistema energético basado en recursos fósiles es insostenible, pues este sistema ya ha acarreado problemas sociopolíticos y ambientales cuyas consecuencias son tangibles en nuestros días. La sobreexplotación de recursos fósiles conlleva no sólo su agotamiento, sino graves problemas en términos medioambientales asociados a la emisión de gases de efecto invernadero, el smog fotoquímico, la acidificación de suelos y océanos y que se traducen, en el caso de los gases de efecto invernadero, en un incremento de la temperatura global que está provocando cambios en los patrones climáticos [5]. Por tanto es crucial impulsar un cambio en el paradigma energético planteando un sistema sostenible a nivel social, político y ambiental. Esta problemática ha sido recientemente

expuesta en la Cumbre del Clima de París, en la que se ha planteado un compromiso a nivel global para descarbonizar el sistema de producción y uso de la energía y limitar así el incremento de la temperatura del planeta por debajo de los 2 °C [6]. Este reto puede afrontarse enfocando el nuevo modelo energético hacia el empleo de fuentes de energía primaria que sean accesibles, no agotables y respetuosas con el medioambiente [7]. La integración de tecnologías basadas en el aprovechamiento de recursos renovables como el agua, la luz solar o el viento ya es una realidad, sin embargo la sustitución completa de recursos fósiles por renovables será gradual y específica para cada región climática, tal y como describen diversos trabajos en los que se plantean diferentes escenarios de introducción de las energías renovables [8-13]. Independientemente del escenario de introducción de las energías renovables, uno de los principales limitantes de su uso es que son recursos diluidos y están afectados por su variabilidad diaria y estacional, lo cual implica que la generación y la demanda se encuentran desacopladas. Por ello la mayoría de los modelos descritos [8-13] contemplan la necesidad de almacenar de forma eficiente la energía generada con el uso de vectores energéticos que permitan su transporte y uso eficiente acorde a la demanda.

1.2. El hidrógeno como vector energético

El hidrógeno ha recibido especial atención en los últimos años como vector energético en los sistemas de distribución de energía futuros. Su principal fortaleza es que permite almacenar gran cantidad de energía por unidad de masa facilitando su transporte y consumo con independencia del modo de generación, lo que le convierte en un elemento ideal para la distribución y uso de las energías renovables.

El hidrógeno no se encuentra en estado libre en la naturaleza, sino que forma parte de moléculas tan complejas como las que componen la biomasa y los combustibles fósiles o tan sencillas como el metano o el agua [14-15]. Por esta razón es necesaria la transformación de la molécula que lo contiene para su extracción, como se describe en apartados posteriores de esta introducción.

La energía contenida en la molécula de H₂ (H-H) puede extraerse mediante dos vías. La primera de ellas es mediante su combustión directa empleando motores de combustión interna similares a los empleados con combustibles convencionales

produciendo vapor de agua y calor [16]. Y la segunda vía es su transformación en dispositivos electroquímicos como las pilas de combustible en las que se genera corriente eléctrica al producirse la combinación del hidrógeno con el oxígeno, generando agua como único producto [17]. En este caso la eficiencia del proceso es más elevada que en el caso de la combustión directa, dado que no cuenta con la limitación termodinámica de los procesos térmicos sometidos al límite de Carnot [18].

De esta forma, el hidrógeno permitirá interconectar la generación de energía a partir de diferentes recursos renovables y su inyección en las redes de distribución de energía calorífica, eléctrica o como combustible (Figura 1.3) [19]. Se han realizado numerosos estudios acerca de los sistemas energéticos basados en hidrógeno y sus beneficios así como las diferentes planificaciones temporales para su introducción [13,20-23]. En todos ellos se indica que la transición a sistemas energéticos renovables con el uso de hidrógeno como vector energético estará sujeta a factores económicos ligados a la madurez tecnológica de los diferentes procesos de obtención, almacenamiento y uso del hidrógeno, así como a aspectos sociales relativos a su percepción de seguridad y minimización de riesgos en su manipulación [15]. De acuerdo a los diferentes planes estratégicos para impulsar la descarbonización de los sistemas de producción y uso de la energía [16], el cambio en el modelo energético, conllevará importantes inversiones económicas para implantar los procesos, así como cambios a nivel de gestión de las redes energéticas.

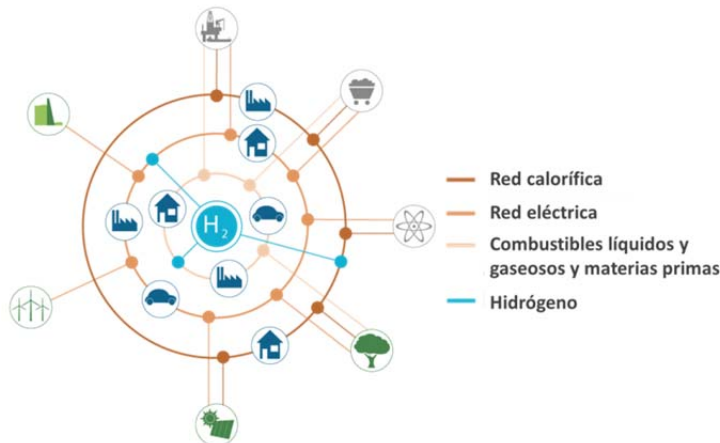


Figura 1.3. Interconexión entre la generación de energía renovable y su inyección en las redes calorífica, eléctrica y de suministro de combustibles en un sistema con hidrógeno como vector energético (IEA [19])

1.3. Producción de hidrógeno

Actualmente se producen 50 millones de toneladas métricas de hidrógeno cuyo uso mayoritario está enfocado hacia aplicaciones industriales y no energéticas. Aproximadamente el 55% de la producción se destina a la síntesis de amoníaco, un 25% es empleado en la industria del refino de petróleo, un 10% a la producción de metanol y el 10% restante es aplicado en procesos de diferente índole (metalurgia, alimentación, energía,...) [24, 25]. En cuanto a las materias primas para la producción de hidrógeno, la práctica totalidad procede de recursos fósiles, cerca del 68% procede del gas natural, un 16% del petróleo, el 11% de carbón y sólo un 5% es obtenido a partir de agua [25,26].

La mayoría de los procesos de obtención de hidrógeno implantados a escala industrial se basan mayoritariamente en el procesado termoquímico de recursos fósiles (reformado con vapor, oxidación parcial y reformado autotérmico) y en mucha menor medida en la electrólisis de agua. Sin embargo existen otras tecnologías de obtención basadas en procesos electroquímicos y biológicos [16, 27]. En relación al origen fósil o renovable de la materia prima, es posible diferenciar dos principales vías para la obtención de hidrógeno como se muestra en la Figura 1.4 [24]. En los apartados siguientes de la introducción se describen las principales características de cada uno de los procesos de producción basados en el uso de recursos fósiles y renovables.

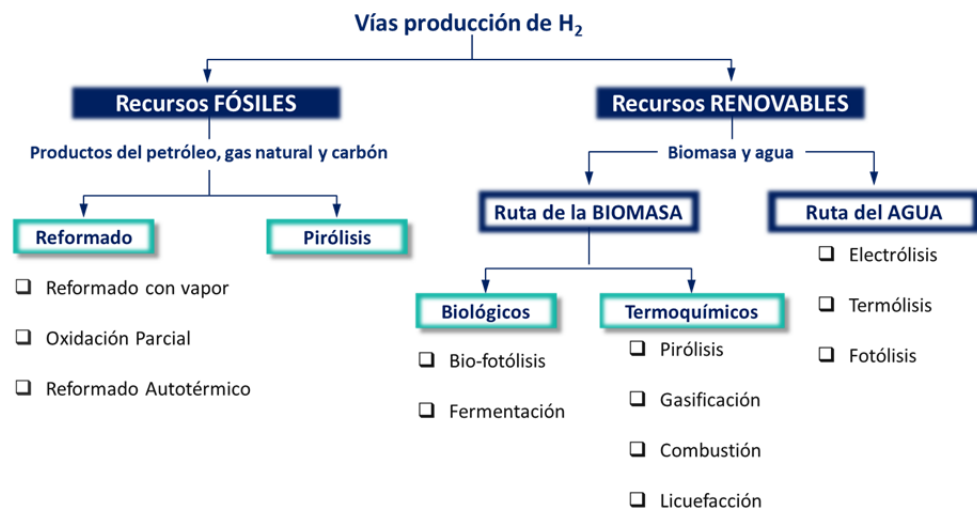


Figura 1.4. Principales vías de obtención de hidrógeno en base a la naturaleza fósil o renovable de las materias primas empleadas (adaptado de la referencia [24])

El empleo de las diferentes tecnologías de producción de hidrógeno está ligado a sus costes de producción, de tal modo que las tecnologías con mayor grado de madurez tecnológica como los procesos termoquímicos son las que prevalecen a nivel industrial debido al menor coste del proceso [28]. En la Tabla 1.1 se presentan las diferencias de coste en la producción de hidrógeno (\$/kg) en función de la tecnología de producción seleccionada [24, 29-31]. Esta variación está asociada fundamentalmente al nivel de desarrollo de cada tecnología y a la eficiencia en el proceso de producción. En el caso de tecnologías basadas en el empleo de combustibles fósiles, su coste es el menor con el mayor grado de madurez lo que implica una notable ventaja económica frente a tecnologías de producción a partir de energías renovables, en las que las bajas eficiencias son su principal limitante.

Tabla 1.1. Comparativa del coste de producción de hidrógeno (\$/Kg) de diferentes procesos de obtención a partir de combustibles fósiles y recursos renovables

Proceso	Fuente de energía	Materia prima	Coste de producción (\$/Kg)
Reformado con vapor sin captura de CO₂	Recursos fósiles	Gas natural	0.4-0.7
		Carbón	1.6
Reformado con vapor con captura de CO₂	Recursos fósiles	Gas natural	1-1.6
		Carbón	1.3
Reformado Autotérmico	Recursos fósiles	Gas natural	1.5
Oxidación parcial	Recursos fósiles	Carbón	1.3-1.6
Pirólisis	Recursos fósiles	Hidrocarburos	1.6-1.7
Biofotólisis	Solar	Agua/Algas	1.4-2.1
Fermentación	Solar	Biomasa	2.6-2.8
Pirólisis	Biomasa	Biomasa	1.3-2.2
Gasificación	Biomasa	Biomasa	1.8-2
Electrólisis	Solar	Agua	5.8-7.7
Termólisis	Solar	Agua	8-8.4
Fotoelectrólisis	Solar	Agua	10.4

1.4. Procesos de producción de H₂ a partir de combustibles fósiles

Los procesos de producción de hidrógeno basados en el empleo de combustibles fósiles están implantados a escala industrial, sin embargo, como se ha comentado anteriormente, la producción se destina a fines no energéticos. Estos procesos son de tres tipos: reformado con vapor (o Steam Reforming, SMT), oxidación parcial y reformado autotérmico (Autothermal Reforming, ATR). En todos ellos se produce CO₂ como producto, por lo que han de implementar una etapa adicional de proceso para su captura para que tengan cabida en un modelo energético libre de emisiones de CO₂.

1.4.1. Reformado con vapor

La extracción del hidrógeno se realiza a partir de la deshidrogenación del hidrocarburo (metano e hidrocarburos ligeros) empleando vapor de agua. Las reacciones que describen el proceso global de reformado con vapor, aplicado al metano, se describen mediante las ecuaciones 1.1 y 1.2 que incluyen el reformado propiamente dicho en combinación con la reacción de desplazamiento de gas de agua:



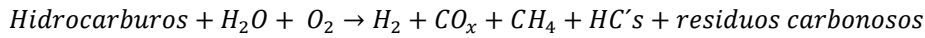
El proceso de reformado es fuertemente endotérmico, requiriendo temperaturas entre 800-900 °C, y empleo de catalizadores basados en Ni [32]. Si la corriente de alimentación de metano contiene compuestos de azufre, se requiere una etapa previa de desulfuración antes de alimentar el metano al reformador. Una vez en el reformador, se produce la deshidrogenación de metano y en una etapa posterior se aumenta la concentración de H₂ mediante la reacción de desplazamiento de gas de agua. De este modo se obtiene una corriente rica en H₂ y CO₂. La corriente obtenida de H₂ y CO₂ es purificada en un sistema de separación de adsorción-desorción (PSA, Pressure Swing Adsorption) para obtener H₂ de alta pureza, y gestionando el CO₂ a través de sistemas de captura (Figura 1.5). La eficiencia global del proceso de producción de H₂ mediante reformado con vapor de metano se encuentra entre el 80-85%.



Figura 1.5. Diagrama de proceso del reformado con vapor de metano (Adaptado de referencia [24])

1.4.2. Oxidación parcial

En estos procesos se emplea vapor, oxígeno e hidrocarburos para su conversión en hidrógeno y óxidos de carbono, y otros subproductos, según la ecuación 1.3. Se trata de un proceso de reformado termoquímico de naturaleza endotérmica con defecto de oxígeno que opera a una temperatura próxima a 950 °C, en ausencia de catalizadores y que se aplica fundamentalmente para tratar las fracciones más pesadas del petróleo y carbón [33,34]:



Ecuación 1.3

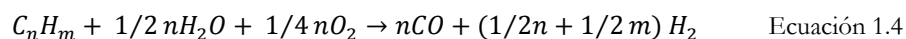
Los procesos de oxidación parcial son más intensivos en coste que los correspondientes al reformado con vapor debido a que son intensivos en energía y requieren la implementación de plantas de suministro de oxígeno (Figura 1.6) [32]:



Figura 1.6. Diagrama de proceso de la oxidación parcial de carbón e hidrocarburos (Adaptado de referencia [24])

1.4.3. Reformado autotérmico

En el reformado autotérmico se combina el reformado con vapor con la oxidación parcial en un único proceso de modo que el vapor y oxígeno se inyectan simultáneamente en el reformador para que las reacciones endotérmicas de reformado con vapor y la exotérmica de oxidación parcial (descritas en las ecuaciones 1.1-1.3) ocurran de forma simultánea (ecuación 1.4) de tal modo que globalmente el proceso es termoneutro o ligeramente exotérmico [33]. Este proceso es altamente eficiente puesto que el calor liberado en la oxidación parcial se aprovecha en el propio reactor de reformado para el reformado endotérmico con vapor. El reformado autotérmico es un proceso catalítico que utiliza sistemas mixtos usados en el reformado con vapor (basados en Ni) con elementos activos en oxidación (metales nobles)



1.4.4. Pirólisis de hidrocarburos

A diferencia de los procesos anteriores basados en el reformado de hidrocarburos, este proceso se fundamenta en la descomposición térmica de los mismos según la reacción:



El proceso pirolítico se lleva a cabo sobre sistemas catalíticos basados en metales de transición (Ni, Fe, ...) para rebajar la temperatura a la que los hidrocarburos se deshidrogenan. En función del tipo de hidrocarburo empleado, puede obtenerse H₂ y carbón si se trata de fracciones ligeras, mientras que hidrocarburos pesados requieren dos etapas de proceso en las que se produce la hidrogasificación y el craqueo posterior del metano formado [35].

Este proceso es energéticamente menos exigente que el reformado con vapor, puesto que no necesita una etapa para llevar a cabo la reacción de desplazamiento de gas de agua ni tampoco un sistema de eliminación y captura de CO₂. En cambio, se generan grandes cantidades de carbón que han de gestionarse, por tanto si se logra encontrar un mercado para absorber este subproducto, se podría reducir el coste de producción de hidrógeno con esta tecnología [36].

1.5. Procesos de producción de H_2 a partir de fuentes renovables

Los procesos de producción de hidrógeno a partir de recursos renovables se dividen en dos grandes grupos: los basados en el empleo de la biomasa, y los basados en el uso del agua.

1.5.1. Rutas de producción a partir de biomasa

Los procesos de producción de hidrógeno a partir de biomasa se basan en dos grupos principales: el procesado termoquímico y los tratamientos biológicos (Figura 1.4).

Los principales procesos termoquímicos para la producción de hidrógeno a partir de biomasa están basados en la pirólisis y la gasificación, cuyos esquemas de proceso son similares a los descritos en el punto anterior para los sistemas basados en el reformado de hidrocarburos. En estos procesos se libera CO_2 durante el tratamiento, sin embargo se considera que la cantidad liberada es compensada por el CO_2 fijado por la propia biomasa durante el proceso de fotosíntesis, considerando así que el balance global de emisiones de CO_2 es neutro [37].

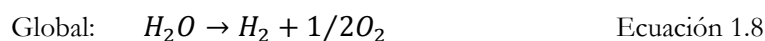
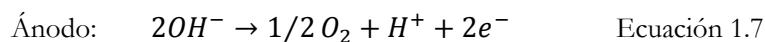
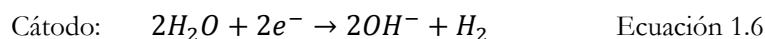
Los procesos biológicos de producción de hidrógeno a partir de biomasa utilizan la tecnología de biofotólisis y los procesos de fermentación. En los procesos de biofotólisis, el hidrógeno se produce a partir del agua empleando bacterias y luz solar de forma directa [38] o bien de modo indirecto, generándose glucosa mediante fotosíntesis y en una segunda fase degradarla a H_2 y CO_2 usando bacterias y luz solar [39]. En los procesos de fermentación, se produce la modificación de sustrato formado por la biomasa en atmósferas libres de oxígeno y empleando microorganismos bacterianos que producen hidrógeno durante su degradación. Estos procesos son especialmente atractivos para el aprovechamiento de residuos orgánicos [32]. Los procesos biológicos son ambientalmente respetuosos dado que no requieren importantes aportes de energía al trabajar bajo condiciones de operación suaves, sin embargo sus eficiencias y velocidad para la obtención de hidrógeno son aún muy bajas [40].

1.5.2. Rutas de producción a partir del agua

La obtención de hidrógeno a partir del agua puede realizarse mediante procesos de electrólisis, termólisis o fotólisis.

Electrólisis

La electrólisis es la tecnología con mayor grado de desarrollo dentro de este grupo, de hecho ya existen instalaciones a escala industrial con una capacidad de producción de hasta 380 Tm/año de hidrógeno, alcanzando eficiencias entre el 56-73% [41]. Son procesos endotérmicos, por lo que requieren el aporte de energía para llevar a cabo la disociación de agua según las siguientes reacciones en electrodos catalíticos que aceleran el proceso:

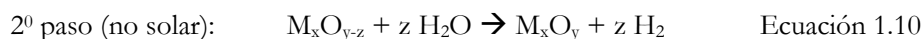
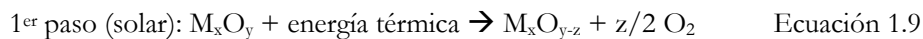


Estos sistemas permiten la obtención de hidrogeno de elevada pureza, sin embargo suponen un consumo energético muy elevado, por lo que para que el proceso sea sostenible y competitivo ha de acoplarse a fuentes de energía renovable como la energía solar o eólica [42].

Termólisis

Estos procesos se basan en la descomposición térmica de agua a temperaturas superiores a 2200 °C, de tal modo que la energía libre de Gibbs sea cero ($\Delta G=0$) para que la separación en hidrógeno y oxígeno sea posible desde el punto de vista termodinámico [44]. Los ciclos termoquímicos consisten en una serie cíclica de reacciones en las que el agua se introduce como alimentación obteniéndose oxígeno e hidrógeno como únicos productos de reacción, en diferentes etapas. La energía requerida para llevar a cabo la disociación térmica se extrae de sistemas de alta concentración solar que constan de un espejo cilindro-parabólico (CCP) que actúa de concentrador solar dirigiendo el haz hacia el receptor, proporcionando la temperatura necesaria para conducir la disociación del agua. El tipo más simple de los ciclos termoquímicos propuestos hasta la fecha [43] son los ciclos basados en óxidos

metálicos. En estos procesos, un óxido metálico se reduce térmicamente en una primera etapa endotérmica (reducción térmica o TR, Thermal Reduction, Ecuación 1.9) produciendo oxígeno y después, en una segunda etapa exotérmica, se hace reaccionar con agua (descomposición del agua o WD, Water Decomposition, Ecuación 1.10) reoxidándose y produciendo en esta etapa el hidrógeno:



Uno de los primeros ciclos basados en óxidos metálicos propuestos estaba basado en el par Fe_3O_4/FeO . Este sistema redox produce altos rendimientos a hidrógeno, pero presenta una desventaja asociada a la sinterización del óxido con la alta temperatura requerida en la etapa de reducción. Para evitar este inconveniente, se lleva a cabo la sustitución parcial del hierro en la estructura Fe_3O_4 por otros iones (Ni, Zn,...) para obtener ferritas con estructura espinela: MFe_2O_4 (M: el metal).

Estos sistemas no se han extrapolado a escala industrial debido a la complejidad técnica que entrañan en cuanto a los materiales constructivos y otros aspectos como la separación de hidrógeno y oxígeno. Estas dificultades hacen que el coste de obtención de hidrógeno sea muy elevado (aproximadamente 8.4 \$/Kg).

Fotólisis

Los procesos de fotodisociación de agua se fundamentan en la absorción de la energía fotónica procedente de la luz solar para disociar la molécula de agua en sus componentes básicos, hidrógeno y oxígeno. Estos procesos no ocurren de manera espontánea puesto que el agua no puede absorber la luz solar, por ello se requiere el empleo de materiales capaces de absorber fotones y transferir su energía a las moléculas de agua para llevar a cabo este proceso ($\Delta G^0=237 \text{ KJ/mol}$).

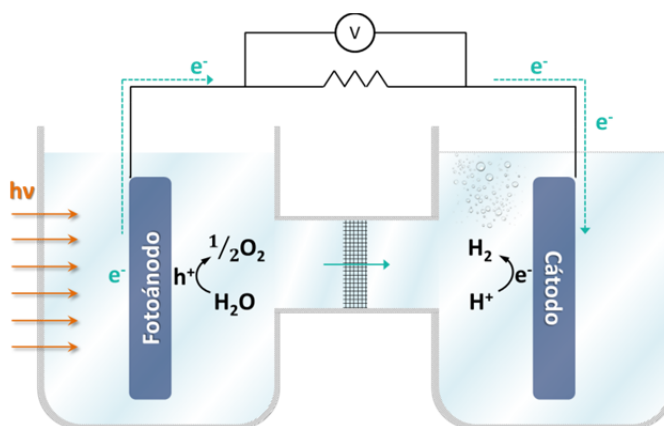


Figura 1.7. Esquema de una celda fotoelectroquímica para la disociación de agua

Este sencillo principio fue inicialmente observado en 1972 por Fujishima y Honda [45] en un experimento en el que los electrones generados al irradiar un fotoelectrodo de TiO_2 reducían la molécula de agua a hidrógeno en un contraelectrodo de Pt. El proceso de fotoelectrocatalisis se compone de dos electrodos sumergidos en un electrolito, y conectados a través de un circuito externo (Figura 1.7). El ánodo es un material semiconductor que al absorber la luz solar genera pares electrón-hueco. Los huecos permanecen en el ánodo, generando la oxidación de agua a oxígeno, mientras que los electrones fluyen por el circuito externo hacia el cátodo para producir la reducción de los protones H^+ a H_2 [46].

Una segunda variante de la fotólisis de agua con luz son los procesos fotocatalíticos en los que se produce la disociación de la molécula de agua empleando la luz solar directa en presencia de fotocatalizadores (Figura 1.8). Los procesos fotocatalíticos han acaparado gran interés en las últimas décadas [47-53] debido a que permiten la generación directa de hidrógeno a partir de la luz solar sin necesidad de procesos intermedios que conllevan la pérdida de eficiencia del proceso. Además estos sistemas destacan por su sencillez técnica, ya que sólo requiere la irradiación directa de las suspensiones acuosas que contienen el fotocatalizador. En el siguiente punto se trata en detalle este proceso, por ser el método de obtención de hidrógeno en el que se basa el desarrollo de la presente tesis doctoral.

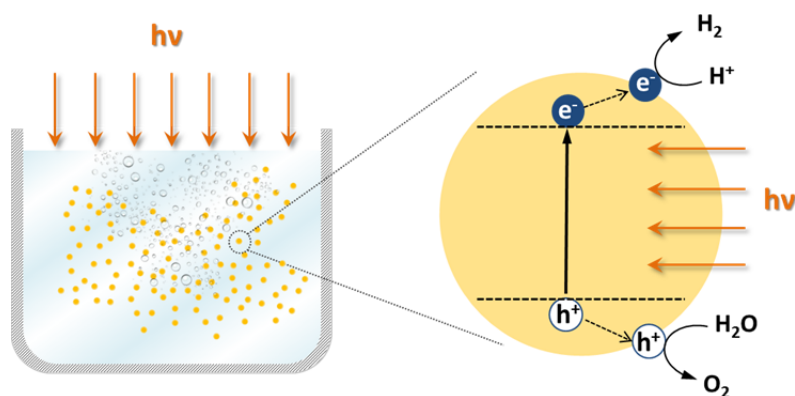


Figura 1.8. Esquema de un proceso fotocatalítico con fotocatalizadores en suspensión

1.6. Producción de hidrógeno mediante fotocátalisis

Hasta la fecha, se han desarrollado cerca de 130 formulaciones diferentes de fotocatalizadores para la disociación de agua basadas en óxidos, nitruros, carburos, fosfuros, sulfuros, etc. [47-53]. Sin embargo la mayoría de los fotocatalizadores desarrollados presentan actividad en el intervalo del espectro correspondiente a la región ultravioleta, lo cual supone tan sólo el 3% de la irradiación solar total, mientras que el rango del visible supone el 44% [96]. A pesar de los esfuerzos de investigación realizados, la eficiencia cuántica de los materiales desarrollados a lo largo de estas décadas aún no ha superado el 10% requerido para la aplicación práctica de la tecnología. El material más activo desarrollado hasta la fecha ha sido el fotocatalizador $\text{Rh}_{2-y}\text{Cr}_y\text{O}_3 / (\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{Zn}_x)$ (5.9% QY)[54], con una eficiencia aún lejana al valor necesario para la aplicación a gran escala por lo que la fotocátalisis es aún una tecnología en vías de desarrollo con un largo camino aún por recorrer para alcanzar su madurez tecnológica.

1.6.1. Fundamentos de la disociación fotocatalítica de agua

El aprovechamiento de la luz solar para su aplicación en fotocátalisis requiere el empleo de materiales que permitan absorber la energía fotónica generando en su estructura portadores de carga para su posterior utilización en las reacciones fotocatalíticas propiamente dichas. El proceso de disociación fotocatalítica de agua se produce en tres etapas (Figura 1.9A) [55]: (i) absorción de la energía fotónica en el

fotocatalizador y generación de pares electrón-hueco (a y b); (ii) separación y/o recombinación de los pares fotogenerados (c y d) y (iii) reacciones redox de los pares electrón-hueco en la superficie del fotocatalizador (e).

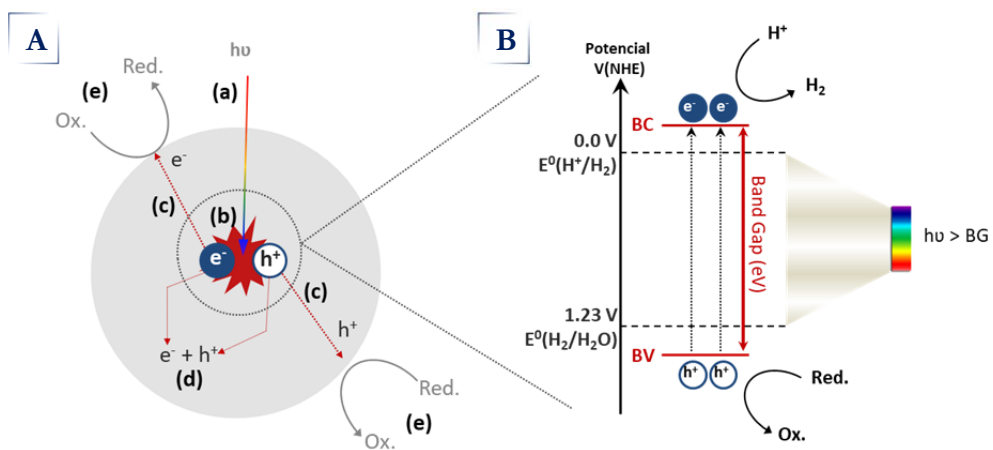
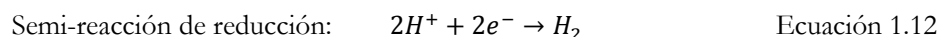
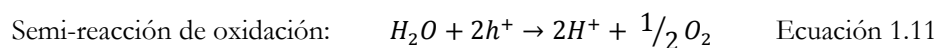


Figura 1.9. A) Etapas del proceso fotocatalítico: (a) absorción de fotones, (b) formación de pares electrón-hueco, (c,d) migración/recombinación de portadores de carga y (e) reacciones oxidación-reducción en superficie; B) Fundamento de la absorción de fotones y formación de pares electrón hueco

La absorción de fotones (Figura 1.9B) requiere el empleo de materiales semiconductores cuya configuración electrónica de bandas está formada por estados electrónicos deslocalizados muy próximos entre sí que generan bandas con estados electrónicos permitidos: la banda de valencia (BV) y la banda de conducción (BC). Los orbitales moleculares que conforman la banda de valencia se encuentran parcialmente llenos de electrones, mientras que los orbitales de la banda de conducción se encuentran vacíos en ausencia de excitación. La distancia entre estas bandas se conoce como ancho de banda prohibida o *band gap*, de tal modo que si la energía de los fotones incidentes sobre el material es superior a dicho band gap (Figura 1.9B), se produce la absorción de energía por parte de los electrones de la banda de valencia (BV) que promocionan a los niveles energéticos desocupados de la banda de conducción (BC). La transición de un electrón (e^-) hacia la BC, genera un defecto de carga en la BV denominado *hueco* (h^+), de tal manera que en el proceso de excitación se genera lo que se conoce como par electrón hueco (e^-h^+).

La migración de los portadores de carga hacia la superficie del fotocatalizador (Figura 1.9A, proceso c) se encuentra afectada por diferentes factores como la estructura, cristalinidad del material y el tamaño de partícula [55]. Los materiales altamente cristalinos y con tamaño de partícula muy pequeño, favorecen la llegada de los electrones y huecos a la superficie, sin embargo, materiales cuya cristalinidad es muy baja o presentan mayor tamaño de partícula, contienen mayor densidad de defectos estructurales y límites de grano que incrementan la probabilidad de que se produzca la recombinación de los electrones y huecos (Figura 1.9A, proceso d).

En la última etapa, los portadores de carga que alcanzan la superficie de la partícula del fotocatalizador inician las reacciones de oxidación-reducción (Figura 1.9A, proceso e) y que, en el caso de la fotodisociación de agua, ocurren al interaccionar los portadores de carga con las moléculas de agua adsorbidas en la superficie del fotocatalizador:



Por tanto, en base a estos conceptos, las características electrónicas del material semiconductor son sólo una condición suficiente desde el punto de vista termodinámico para su aplicación en fotocatálisis. Además del condicionante termodinámico, el fotocatalizador debe cumplir otros requerimientos para poder llevar a cabo el proceso fotocatalítico de producción de H_2 a partir de agua: (i) posición adecuada de las bandas de valencia y conducción respecto a los potenciales de oxidación/reducción del agua, (ii) capacidad para la separación de los electrones y huecos y minimización de las pérdidas en el transporte de los portadores de carga por recombinación de los pares e^-h^+ , (iv) estabilidad química del material ante la fotocorrosión y (v) propiedades superficiales para favorecer las reacciones superficiales de transferencia electrónica. En base a estos requerimientos se han desarrollado en bibliografía numerosas formulaciones a lo largo de las últimas décadas con el objetivo de obtener fotocatalizadores con propiedades estructurales y electrónicas de acuerdo a las estrictas necesidades que plantea la reacción de disociación fotocatalítica de agua bajo luz solar.

1.6.2. Desarrollo de fotocatalizadores para la disociación de agua

Las propiedades electrónicas, asociadas a la posición relativa de las bandas de valencia y conducción de los fotocatalizadores, determinan su capacidad de absorción de luz y el potencial relativo para llevar a cabo reacciones redox. En la Figura 1.10 se representan fotocatalizadores de diversa naturaleza (óxidos, sulfuros, (oxi)nitruros, (oxi)sulfuros y carburos) y los potenciales de oxidación-reducción de diferentes especies. En función de los potenciales en los que se encuentren las bandas de valencia y de conducción, el fotocatalizador es efectivo en diferentes procesos como la degradación de contaminantes generando radicales OH, la fotodisociación de agua para producir hidrógeno o el fotorreformado para la reducción de CO₂.

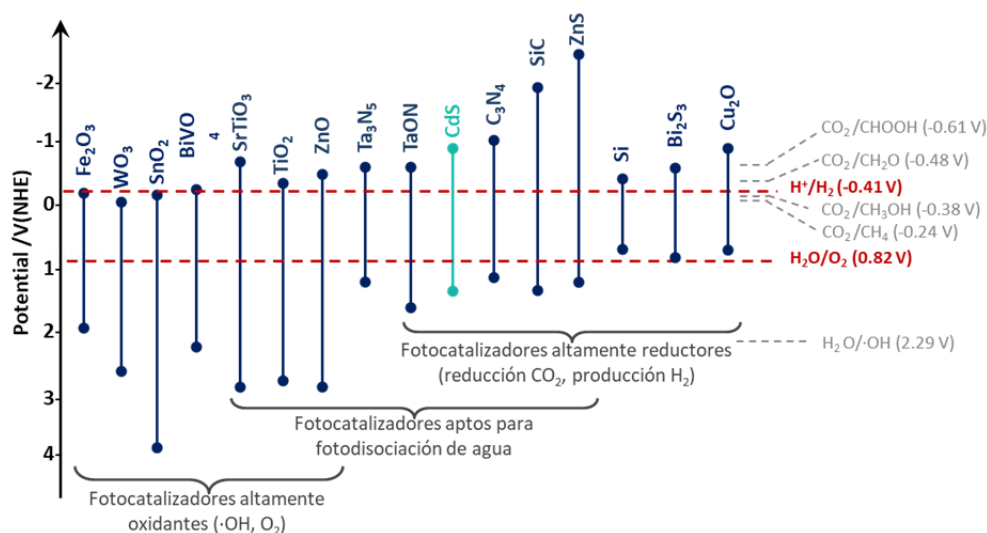


Figura 1.10. Posición relativa de las bandas de valencia y de conducción de diversos fotocatalizadores respecto a los potenciales de oxidación-reducción de diferentes especies

La distancia relativa entre la BV y la BC determina el ancho de la banda prohibida, delimitando la fracción del espectro solar en el que el material es fotoactivo. En el caso específico del proceso de disociación fotocatalítica de agua, se requieren materiales cuyo potencial de la banda de valencia sea más positivo respecto al potencial de oxidación del agua ($\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2=1.23$ V) y un potencial de la banda de conducción más negativo que el correspondiente a la reducción de los protones ($\text{H}^+/\text{H}_2=0.0$ V) (Figura 1.10). La energía de los fotones ha de superar los 1.23 eV teóricos para la disociación de la molécula de agua, sin embargo en la práctica se

requieren entre 2.0-2.2 eV para superar la barrera de activación de la transferencia de carga entre el fotocatalizador y las moléculas de agua, causada por diferentes pérdidas de eficiencia durante el proceso [56].

Entre los materiales más estudiados en la bibliografía para su aplicación en la fotodisociación de agua se encuentran los óxidos y los sulfuros, siendo la principal diferencia entre ellos el rango de absorción del espectro electromagnético que pueden abarcar y los potenciales relativos de sus bandas de conducción y valencia. El espectro solar se compone aproximadamente en un 3% por radiación UV, 44% visible y 53% infrarrojo (Figura 1.11). Los fotones más energéticos están en el intervalo UV (300-400nm), sin embargo son minoritarios frente a los pertenecientes al intervalo del visible (400-700 nm), por lo que el interés se centra en el desarrollo de fotocatalizadores activos a los fotones del espectro visible de cara a aumentar la eficiencia del proceso global de producción de hidrógeno.

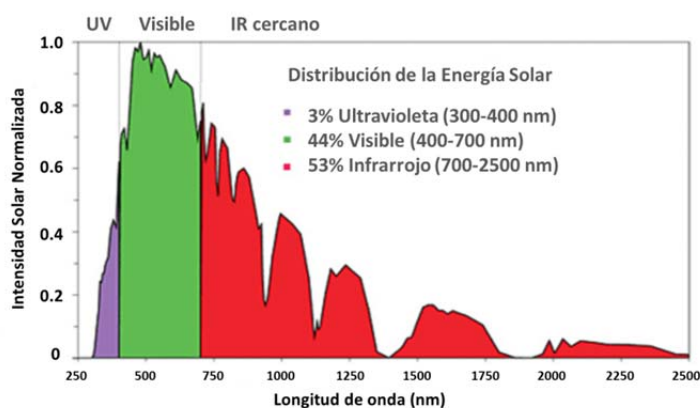


Figura 1.11. Distribución de la energía del espectro solar

Los fotocatalizadores basados en óxidos son muy estables pero la mayoría de ellos (SrTiO_3 , TiO_2 , BiVO_4 , ZnO ,...) tienen un band gap superior a 3.0 eV (Figura 1. 12a), lo que significa que sólo son activos en el intervalo UV [58]-[61]. Existen también fotocatalizadores basados en óxidos cuyo band gap permite la absorción de fotones pertenecientes al espectro visible (WO_3 , Ta_3N_5 , Fe_2O_3 ,...) [62]-[64]. Sin embargo estos materiales tienen su banda de conducción desplazada hacia potenciales más positivos, por lo que pierden efectividad para llevar a cabo la semirreacción de reducción para producción de hidrógeno (Figura 1. 12b).

Los sulfuros son una alternativa interesante a los óxidos como fotocatalizadores para procesos de producción de hidrógeno dado que su banda de valencia (compuesta por orbitales S 2p) está desplazada hacia potenciales más negativos respecto a los O 2p, por lo tanto presentan valores de band gap más bajos que en el caso de los óxidos (<3.0 eV), permitiendo la absorción de fotones del espectro visible (Figura 1. 12c). Sin embargo la principal desventaja de los fotocatalizadores basados en sulfuros es que pueden sufrir fotocorrosión bajo luz solar debido precisamente a que la posición de la banda de valencia favorece la oxidación del azufre frente a la oxidación del agua, lo que provoca la disolución del sulfuro. Para evitarlo se requiere trabajar con agentes de sacrificio en el medio acuoso para mantener la integridad del fotocatalizador durante la reacción.

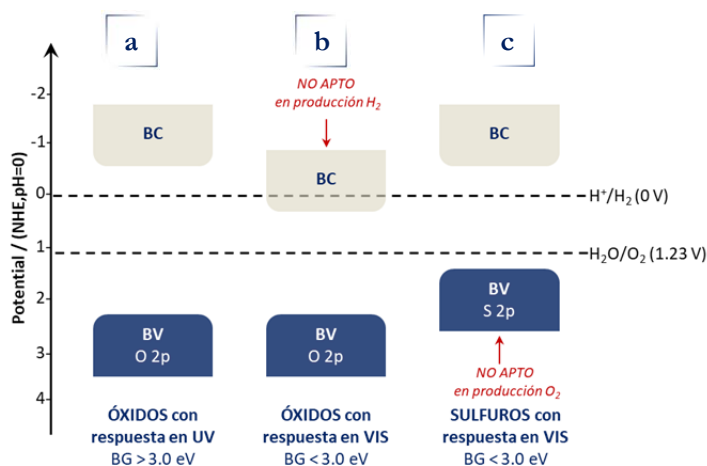


Figura 1. 12. Posición relativa de las bandas de valencia y conducción en: a) Óxidos con respuesta en UV, b) Óxidos con respuesta en visible y c) Sulfuros con respuesta en visible (adaptado de referencia [65])

Entre los sulfuros más prometedores se encuentran aquellos cuya configuración electrónica está compuesta por orbitales d^{10} , correspondientes a los grupos IB, IIB, IIIA y IVA, destacando entre ellos el CdS y el ZnS. El ZnS posee un band gap elevado (3.2 eV), lo que limita su capacidad de absorción de fotones del espectro visible mientras que el CdS ha mostrado buena eficiencia como fotocatalizador activo en visible en presencia de co-catalizadores, como el Pt o Rh [66]-[71]. Dentro de los fotocatalizadores basados en sulfuros también cabe destacar la combinación de los sulfuros CdS y ZnS formando soluciones sólidas de tipo CdZnS que han dado lugar a sistemas fotocatalíticos de elevada eficiencia [72]-[74].

A pesar de que los trabajos y estudios sobre fotocatalizadores han sido muy numerosos en las últimas décadas, aún es necesario superar su limitada eficiencia. Tal y como se ha descrito en apartados anteriores, el fenómeno de la fotocatálisis ocurre en varias etapas que van desde la absorción de los fotones de la luz solar, la generación de pares electrón- hueco, su transporte y/o recombinación hasta las reacciones redox en superficie. Cada una de estas etapas se encuentra ligada a diferentes propiedades fisicoquímicas y electrónicas del material, por lo que es posible incrementar la eficiencia en cada una de ellas mejorando las características del fotocatalizador que definen cada etapa. Por lo tanto para la mejora de las propiedades de los fotocatalizadores se han aplicado diversas estrategias que inciden en cada una de las propiedades anteriores. En el siguiente apartado se detallan cada una de estas estrategias.

1.7. Estrategias para la mejora de la eficiencia de fotocatalizadores

El diseño del fotocatalizador se debe enfocar desde el punto de vista estructural y de su configuración electrónica, pues son puntos clave que definen la eficiencia de las diferentes etapas por las que transcurre el proceso fotocatalítico. De acuerdo a la clasificación de Kudo *et al.* [55], los diferentes elementos que integran el fotocatalizador se pueden agrupar en 4 tipos (Figura 1.13): (i) elementos que controlan la estructura cristalina y electrónica; (ii) elementos que generan estructuras cristalinas no electrónicas; (iii) elementos que actúan tanto como dopantes o como co-catalizadores y (iv) elementos que actúan como co-catalizadores.

Atendiendo a este criterio, las estrategias empleadas hasta la fecha para preparar fotocatalizadores con propiedades específicas pueden resumirse en 4 grupos: (i) nanodiseño, (2) ingeniería de bandas, (3) modificación de la superficie del catalizador con co-catalizadores y (4) formación de nanocompuestos.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H	IIA											IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB		VIII		IB	IIB	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	K
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Rh	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

IB	IIB	IIIA	IVA
Cu 3d ¹⁰ 4s ¹	Zn 3d ¹⁰ 4s ²	Ga 3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹	Ge 3d ¹⁰ 4s ² 4p ²
Ag 4d ¹⁰ 5s ¹	Cd 4d ¹⁰ 5s ¹	In 4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹	Sn 4d ¹⁰ 5s ² 5p ²

d⁰ } Estructura cristalina y electrónica
 d¹⁰ }
 No metal }
 Estructura cristalina, pero no electrónica
 Elementos duales: dopantes o co-catalizadores
 Co-catalizadores

Figura 1.13. Diagrama explicativo de la diferente naturaleza de los elementos de la tabla periódica para formar fotocatalizadores heterogéneos con propiedades cristalinas y/o electrónicas definidas, así como su capacidad para actuar como dopantes o co-catalizadores (Diagrama adaptado de referencia [55])

1.7.1. Nanodiseño

Una de las etapas involucradas en el proceso fotocatalítico es el transporte de portadores de carga hasta la superficie del fotocatalizador donde tienen lugar las reacciones de oxidación-reducción. El transporte de los electrones y huecos fotogenerados a escala nanométrica depende de factores como la calidad cristalina del material, la fase cristalográfica, la densidad de defectos estructurales, y a mayor escala, también influye la morfología y el tamaño de partícula del fotocatalizador [55,56].

Una elevada cristalinidad del fotocatalizador conlleva mayor movilidad de los electrones y huecos ya que si el material contiene regiones amorfas o con mayor concentración de defectos de estructura (vacantes, defectos de apilamiento, etc.) estos pueden actuar como centros de recombinación de cargas [55]. El tamaño de los dominios cristalinos del fotocatalizador también es un factor que influye en el transporte de cargas, ya que cristalitas de pequeño tamaño implican mayor número de límites de grano, donde puede darse con facilidad la recombinación de los portadores de carga, pero también pueden aumentar la probabilidad de que las cargas lleguen a la superficie porque el camino que deben recorrer se hace menor [57]. El tamaño de las partículas de fotocatalizador también afecta a la capacidad de absorción de luz, pues

modifica la superficie expuesta y también porque a partir de determinados valores puede modificar el ancho de la banda prohibida. Por lo tanto, el control de la nanoestructuración del fotocatalizador (en sus aspectos de cristalinidad y tamaño) determina la movilidad de los electrones y huecos y la probabilidad de alcanzar la superficie del fotocatalizador.

El nanodiseño de las partículas de fotocatalizador se define principalmente mediante la metodología de síntesis. Se han estudiado diferentes metodologías de preparación (sol-gel, co-precipitación, formación de micelas y micelas inversas, deposito con vapor químico (Chemical Vapour Deposition, CVD), métodos electroquímicos, sonoquímicos, métodos hidrotérmicos y métodos solvotérmicos [75]-[82] para lograr el control de la nanomorfología de los fotocatalizadores. Entre ellos destacan los métodos hidrotérmicos y solvotérmicos ya que en una única etapa permiten obtener nanoestructuras cristalinas con diferente morfología a baja temperatura. Esta síntesis se lleva a cabo en un reactor autoclave en el que los precursores y disolvente se mantienen a presión autógena, modificando su reactividad y solubilidad con variaciones en las condiciones de preparación. La modificación de las variables aplicadas en la preparación (tipo de disolvente, naturaleza de los precursores, tiempo de reacción, temperatura,...) permite modular la morfología del fotocatalizador para el desarrollo de nanopartículas con diferentes dimensiones [83]-[90]: 0D (quantum dots), unidimensionales (nanobarras, nanohilos,...), bidimensionales (nanoláminas) o tridimensionales (nanoflores, estructuras dendríticas,...). Entre ellas, las estructuras 1D son especialmente interesantes debido a que su elevada relación de aspecto (longitud/anchura) genera la aparición de efectos de confinamiento en la dirección radial, favoreciendo la separación de los portadores de carga en la dirección axial [91]-[93].

1.7.2. Ingeniería de bandas

El control de la actividad de los fotocatalizadores también puede realizarse mediante la modificación de su estructura electrónica modulando el ancho de la banda prohibida, y por tanto, la capacidad de absorción de luz y el potencial de oxidación/reducción de las fotocargas generadas. El ajuste de la configuración

electrónica del fotocatalizador puede llevarse a cabo mediante [54, [94], [95]: (i) dopado y (ii) la formación de soluciones sólidas.

1.7.2.1. Dopado

El dopado de fotocatalizadores se fundamenta en la incorporación de elementos que generan nuevos niveles electrónicos dentro de la zona de la banda prohibida del fotocatalizador. Los elementos empleados normalmente son cationes que poseen una configuración electrónica cuya última capa se conforma de orbitales tipo d^0 a d^{10} [96] lo que determina si el nuevo nivel electrónico estará cercano a la banda de valencia (nivel donador) o a la banda de conducción (nivel aceptor) (Figura 1. 14).

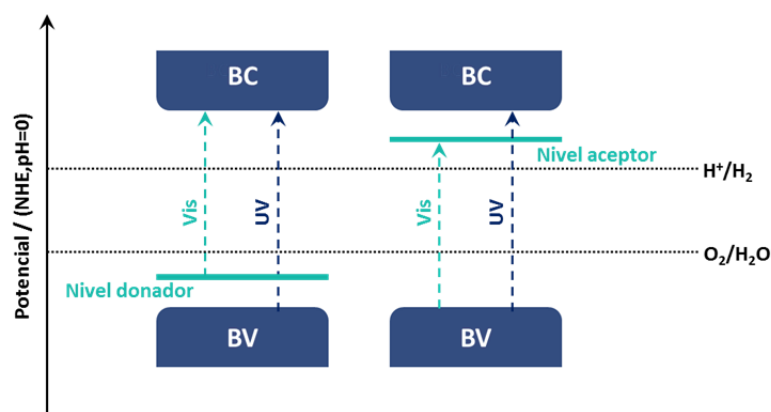


Figura 1. 14. Diagrama de bandas del dopado catiónico de fotocatalizadores en los que se genera un nivel donador (a) o un nivel aceptor (b)

Esta estrategia de dopado permite reducir el ancho de banda prohibida al generar niveles electrónicos intermedios, de tal modo que se puede ajustar la capacidad de absorción del material en el intervalo del espectro visible. Algunos ejemplos son el dopado de TiO_2 o SrTiO_3 con cationes como Sb, Ta, o Cr [97],[98], o los fotocatalizadores basados en ZnS dopados con Cu o Ni [99],[100]. A pesar de que el dopado permite la modificación electrónica del material, la capacidad máxima de modificación mediante dopado es limitada ya que a partir de un determinado grado de dopaje se generan centros de recombinación de cargas asociados a los defectos estructurales y de carga en la red que limitan el alcance del dopaje. [101],[102].

El dopado también puede ser aniónico mediante la inserción de elementos dopantes en la estructura del fotocatalizador pero en este caso sustituyendo a los

aniones de la estructura [103],[104] En este caso al darse la sustitución del anión del fotocatalizador se produce la hibridación de orbitales en la banda de valencia, provocando el desplazamiento de la misma hacia potenciales más negativos (Figura 1.15) y modificando de este modo el band gap del fotocatalizador.

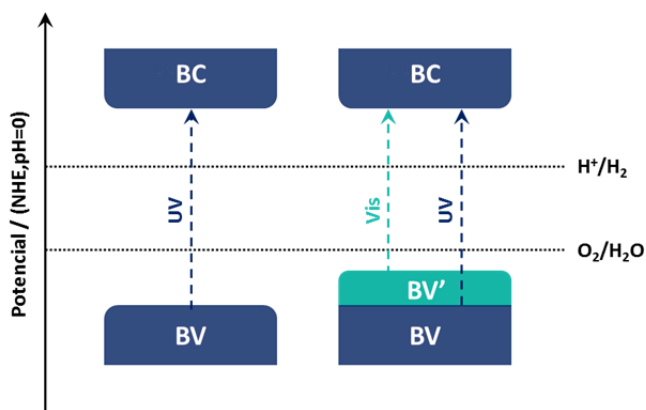


Figura 1.15. Diagrama de bandas de un fotocatalizador en el que se produce la modificación de la banda de valencia mediante el dopaje aniónico

Esta estrategia de mejora de respuesta en visible se ha empleado típicamente en materiales de tipo óxido cuyo band gap es muy amplio, como por ejemplo los óxidos basados en Ti, Zr, Ta o Nb en los que se sustituye el anión oxígeno por C, N, B,... [105]-[108].

1.7.2.2. Formación de soluciones sólidas

La formación de soluciones sólidas es otra de las alternativas desarrolladas para la modificación de la configuración electrónica de los fotocatalizadores. En este caso la solución sólida se forma entre un semiconductor de band gap ancho y otro de band gap estrecho que son isoestructurales, de tal modo que el fotocatalizador resultante posee un ancho de banda prohibido ajustado a los requerimientos de absorción de luz y potencial redox (Figura 1.16). En este caso la estructura electrónica de la solución sólida resultante puede modularse en función de la composición relativa de los semiconductores de origen. Algunas soluciones sólidas reportadas en bibliografía son los sistemas CdS-ZnS [109] o ZnS-AgInS₂ [110], entre otros.

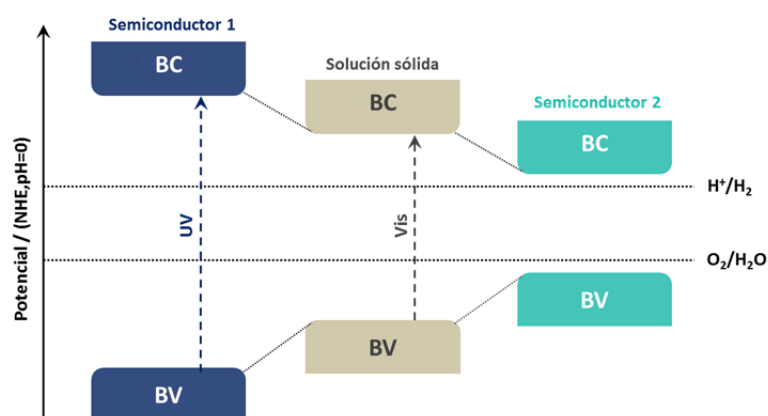


Figura 1.16. Diagrama de bandas de una solución sólida formada por un semiconductor de banda ancha y un semiconductor de banda estrecha

1.7.3. Modificación de la reactividad superficial mediante la adición de co-catalizadores

Para que el proceso fotocatalítico sea eficiente se requiere no sólo la generación y transporte eficiente de las cargas en el seno del fotocatalizador sino también una buena transferencia de las cargas a nivel superficial para que se den las reacciones redox objetivo. Para facilitar la transferencia de las cargas (huecos y electrones) a nivel superficial del fotocatalizador se han usado co-catalizadores depositados en su superficie basados en metales u óxidos metálicos que mejoran la captura de electrones y huecos así como su transferencia a las moléculas de agua para reducir la energía de activación (Figura 1.17). Entre los co-catalizadores más empleados se encuentran los metales nobles Pt, Pd, Au o Ru [110]-[113], aunque gradualmente se está tratando de sustituir estos elementos por otros menos costosos como la Ag y los óxidos de Cu, Ni o Fe [114]-[116].



Figura 1.17. Modificación de la superficie del fotocatalizador con un co-catalizador de reducción para producir H_2 (a) o de oxidación para producir O_2 (Adaptada de referencia [56])

La modificación de la superficie del fotocatalizador con co-catalizadores exige un compromiso entre la superficie expuesta del fotocatalizador y la cantidad de co-catalizador, pues traspasar cierta concentración puede ser negativo al producirse el bloqueo de la capacidad de absorción de luz del fotocatalizador por el recubrimiento de las partículas de co-catalizador.

1.7.4. Sistemas nanocompuestos

Otra estrategia para la modificación de la eficiencia de los fotocatalizadores es el acoplamiento de dos semiconductores con diferente estructura electrónica y capacidad de absorción de luz. Mediante la combinación de semiconductores se pueden alinear sus niveles de Fermi, de tal modo que la posición relativa de las bandas de valencia y de conducción entre los materiales genera una diferencia de potencial en la región de la interfase que actúa como fuerza impulsora para el movimiento de los portadores de carga [117]. De este modo, los electrones circulan desde la BC situada a potenciales mayores hacia la que se sitúa a potenciales menores, y lo contrario ocurre con los huecos, que migran desde la banda de valencia menos energética hacia la de mayor energía [118]. Dentro de este tipo de nanocompuestos existen dos tipos de gran interés: las heterouniones semiconductor-semiconductor (S-S) y las heterouniones semiconductor-compuesto de carbono (S-C).

Las heterouniones tipo S-S pueden clasificarse en tres tipos en función de la posición relativa de las bandas de valencia y conducción de los semiconductores empleados (Figura 1.18) [119]. Por un lado se encuentran las heterouniones de tipo I, en las que uno de los semiconductores tiene sus BV y BC localizadas entre las BV y BC del otro semiconductor (*“straddling gap”*). Este tipo de heterouniones no son efectivas en fotocatálisis debido a que los electrones y huecos se concentran en el mismo semiconductor, y por lo tanto los fenómenos de recombinación se multiplican. Algunos ejemplos de heterouniones tipo I son los sistemas AlGaAs/GaAs, GaAs/GaP o GaSb/AlSb [121].

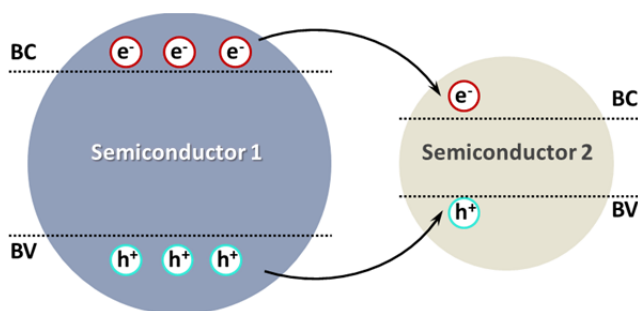


Figura 1.18. Heterounión semiconductor-semiconductor de tipo I

Las heterouniones de tipo II son más interesantes desde el punto de vista del desarrollo de fotocatalizadores activos ya que los semiconductores poseen sus BV y BC escalonadas (“*staggered gap*”), de tal modo que los electrones circulan desde el semiconductor con la BC más energética hacia la de menor potencial, y los huecos desde la BV menos energética hacia la de mayor energía. Por lo tanto este tipo de nanocompuestos implica una mejor separación de los portadores de carga. Las heterouniones de tipo II más estudiadas son las de tipo p-n, en las cuales la circulación de electrones y huecos se produce por la aparición de una diferencia de potencial eléctrico en la región de la interfase, el cual facilita la separación y movilidad de los portadores de carga (Figura 1.19). Algunos ejemplos de este tipo de estructuras son los sistemas CdS/TiO₂, CdS/ZnO o ZnO/CdSe [120].

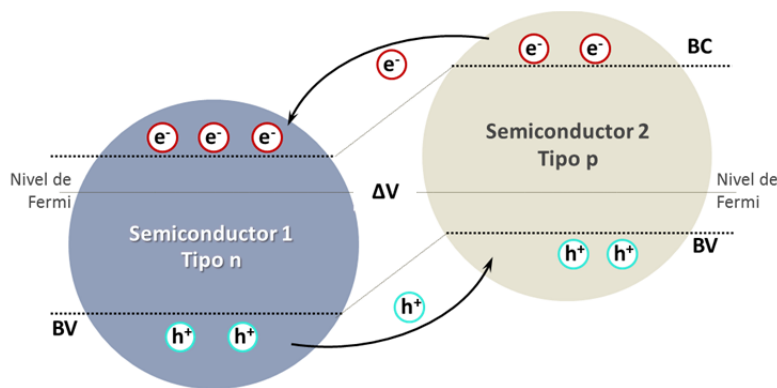


Figura 1.19. Heterounión semiconductor-semiconductor de tipo II, p-n

Las heterouniones de tipo III son aquellas en las que no existe solapamiento alguno entre las BC y BV de los semiconductores empleados (“*broken gap*”) por lo que son de escaso interés para su aplicación en fotocatalisis. Existen otro tipo de

heteroestructuras conocidas como esquema-Z (*Z-Scheme*) los electrones de la BC de uno de los semiconductores fluyen hacia la BV del otro semiconductor, produciéndose por un lado su recombinación, y por otro lado, las reacciones redox de interés separadas espacialmente al tener lugar en semiconductores distintos (Figura 1.20). Algunos sistemas reportado en bibliografía son $\text{RuO}_2\text{-TaON/Pt-TaON}$ con mediadores redox I-IO_3^- [123] o $\text{BiVO}_4/\text{Rh-SrTiO}_3$ empleando el par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ como mediadores redox [124].

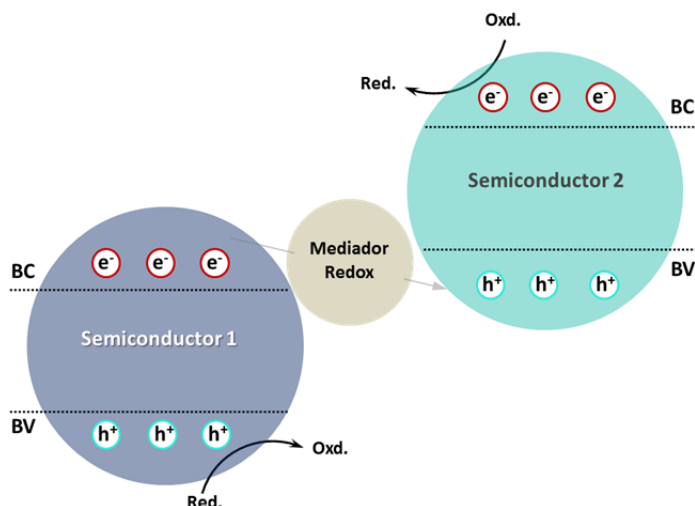


Figura 1.20. Heterounión de tipo III, conocida como Z-Scheme

En los últimos tiempos han cobrado especial interés las heterouniones entre semiconductores y materiales carbonosos (S-C) debido a que los electrones conjugados π favorecen la movilidad y deslocalización de los portadores de carga [122]. Entre los materiales carbonosos estudiados destaca el grafeno por sus interesantes propiedades electrónicas al tratarse de un material compuesto por láminas de carbono con hibridación sp^2 cuyo band gap es cero y mostrando un comportamiento semimetálico, de ahí su elevada conductividad eléctrica. Cuando se produce el apilamiento de varias láminas, los orbitales moleculares HOMO-LUMO se solapan y el sistema se comporta como un metal [125], lo que favorece aún más la movilidad de electrones. Además su bidimensionalidad permite una mejor dispersión de las partículas de fotocatalizador, incrementando el área específica y deslocalización de los portadores de carga. No obstante, aún no está claro el mecanismo por el cual estos sistemas son tan activos, por lo que aún se continúa investigando en esta línea

[126]. Además el grafeno es de particular interés para la hibridación con fotocatalizadores teniendo en cuenta la posibilidad de funcionalización de la superficie que permite aumentar el número de centros superficiales activos, incrementar la adsorción de reactivos y la posibilidad de modificar la estructura electrónica del fotocatalizador a través de su interacción con los electrones π no enlazados. A pesar de las ventajas de la hibridación de los fotocatalizadores con grafeno, la funcionalización de la superficie del grafeno y el contacto interfacial fotocatalizador-grafeno son parámetros de vital importancia que no se encuentran aún estudiados y optimizados en los estudios recogidos en bibliografía.

1.8. El CdS como fotocatalizador

Tal y como se ha señalado anteriormente, los fotocatalizadores basados en sulfuros metálicos son de gran interés en aplicaciones fotocatalíticas, especialmente aquellos cuya configuración electrónica es d^{10} [91],[127]. Entre los fotocatalizadores basados en sulfuros, destaca el CdS desde su descubrimiento por Darwent y Porter [128] por ser un material muy activo en el espectro visible al ser capaz de absorber fotones por debajo de 516 nm gracias a su estrecho band gap (≈ 2.4 eV). Además sus bandas de valencia y de conducción están situadas en niveles energéticos adecuados para realizar las reacciones redox de oxidación/reducción de la molécula de agua.

El sulfuro de cadmio existe en dos formas cristalográficas, wurtzita y blenda (Figura 1.21), en las que los átomos de cadmio y azufre están coordinados en posición tetraédrica. La fase wurtzita es de tipo hexagonal, perteneciente al grupo $P6_3mc$ ($a=0.416$ nm, $c=0.6756$ nm), mientras que la fase blenda es una red cúbica del grupo $F\bar{4}3m$ ($a=0.5832$ nm).

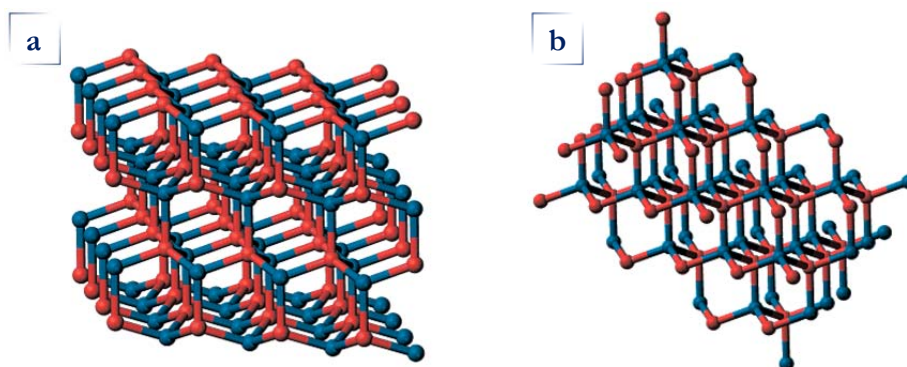


Figura 1.21. Fases cristalográficas del CdS: a) Hexagonal (*Wurtzita*) y b) Cúbica (*Zinc-blenda*)

En bibliografía se ha reportado que la fase cúbica es la fase más estable a baja temperatura así como en cristales con dominios cristalinos inferiores a los 5 nm [129]-[130]. La fase hexagonal en cambio es más estable a mayor temperatura y también es la más activa como fotocatalizador en la producción de hidrógeno a partir de agua bajo radiación visible. La transición de fase implica un cambio en la simetría del cristal, lo que conlleva ciertas diferencias en la estructura electrónica de bandas [131]. De este modo, la fase hexagonal presenta un band gap de 2.4 eV, y de 2.3 eV para el caso de la fase cúbica. En ambas fases, el máximo de la banda de valencia está conformada por orbitales S 3p, mientras que el mínimo de la banda de conducción está compuesta por orbitales Cd 5s, 5p y 3d.

A pesar de ser un material interesante debido a sus propiedades ópticas para la fotodisociación de agua, su empleo como fotocatalizador presenta algunas desventajas fundamentales que limitan su rendimiento y su aplicación práctica: su toxicidad, su tendencia a sufrir fotocorrosión y su baja actividad debido a fenómenos de recombinación. Por lo tanto se requiere una evaluación específica de estos aspectos para minimizar su impacto en la fotoactividad y aplicabilidad del CdS en procesos fotocatalíticos para producción de hidrógeno.

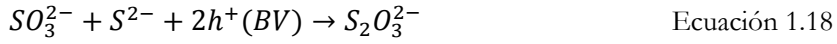
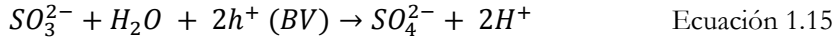
La toxicidad de este fotocatalizador es un aspecto intrínseco del material y constituye un factor complejo de abordar. A nivel de diseño del fotocatalizador, algunos trabajos proponen combinar el CdS con otros materiales mediante dopado [132][133] para incrementar su estabilidad y evitar la elución de Cd^{2+} . Otros autores proponen la preparación de CdS con una morfología tipo *core-shell* que permite cubrir la superficie del CdS con materiales semiconductores no tóxicos como el ZnO

[134][135] para limitar la exposición del cadmio en superficie y al mismo tiempo incrementar la estabilidad del CdS. Investigaciones más recientes proponen la inmovilización del CdS dentro de matrices poliméricas [136][137] lo que facilita la separación del fotocatalizador en suspensión acuosa. Sin embargo, este método dificulta la exposición del cadmio a la irradiación al quedar parcialmente cubierto por este tipo de resinas. Para evitar este efecto se han desarrollado otras configuraciones como la inmovilización de las partículas de CdS sobre la superficie de polímeros (quitosana) con morfología controlada, para maximizar la exposición de los centros activos [138],[139]. A nivel técnico, también es posible gestionar el problema de la toxicidad a través del diseño de los sistemas de reacción. Se han propuesto diferentes alternativas, y a pesar de que aún no existen instalaciones a escala industrial, se han desarrollado algunos prototipos a escala de planta piloto [140]-[142]. Estos diseños consisten en reactores tubulares de vidrio acoplados a espejos semicirculares de tipo concentrador cilindro-parabólicos (CPC) para concentrar la luz sobre los tubos. A través de estos fluye el agua con el fotocatalizador en suspensión impulsado por bombas que permiten recircular la solución en un circuito cerrado para confinar el CdS y evitar contaminación.

El fenómeno de fotocorrosión del CdS es debido a que los orbitales S 2p que conforman su banda de valencia se encuentran situados a un potencial más negativo que el correspondiente a la semirreacción de oxidación de agua. Por tanto se ve más favorecida la oxidación de los iones S²⁻, provocando la disolución del metal según la reacción:



Para evitar la fotocorrosión, se incorporan a la disolución agentes de sacrificio capaces de captar los huecos de la banda de valencia del CdS. Entre los agentes de sacrificio empleados se encuentra el ácido láctico [143], el metanol o el etanol, aunque los más eficientes son aquellos que contienen iones S²⁻/SO₃²⁻ tales como el sulfuro y el sulfito de sodio (Na₂S/Na₂SO₃)[131]. La adición de estos compuestos permite mantener la integridad del CdS al captar los huecos generados en la banda de valencia del fotocatalizador, acorde al siguiente mecanismo de reacción [55]:



Los iones sulfuro S^{2-} tienden a captar los huecos de la banda de valencia (ecuación 1.16) para formar especies disulfuro (S_2^{2-}). Un aumento de la concentración de S_2^{2-} , provoca un cambio de color de la disolución al actuar como absorbente de la luz incidente, lo que limita la capacidad de producción de hidrógeno [144]. Por ello se requiere la incorporación de especies sulfito (SO_3^{2-}), pues reestablecen la concentración de iones sulfuro y al mismo tiempo generan iones tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$), que son especies incoloras que no alteran la capacidad de absorción de luz (ecuación 1.17)[145].

En lo que se refiere a la mejora de fotoactividad, y en línea con las estrategias descritas en el punto anterior, se han aplicado diferentes modificaciones al CdS para minimizar los fenómenos de recombinación entre los que destacan: el control de su nanoestructuración, la formación de heterouniones, el uso de co-catalizadores o la formación de soluciones sólidas.

La morfología del CdS es un factor de gran influencia en su fotoactividad dado que el tamaño, forma y la fase cristalográfica afectan directamente a su capacidad de producción de hidrógeno. El nanodiseño del CdS se ha explorado en numerosos trabajos en bibliografía en los que se han estudiado diferentes formas de nanoestructuración del CdS y entre los que destacan las estructuras cero- (0D) y monodimensionales (1D) por sus especiales características foto-ópticas y de fotoactividad.

En las estructuras cero-dimensionales [[146]-[148]] destacan los puntos cuánticos o quantum dots (QD Figura 1.22c, [149]) por su baja velocidad de recombinación de electrones y huecos debido al efecto de confinamiento cuántico que favorece la separación de cargas.

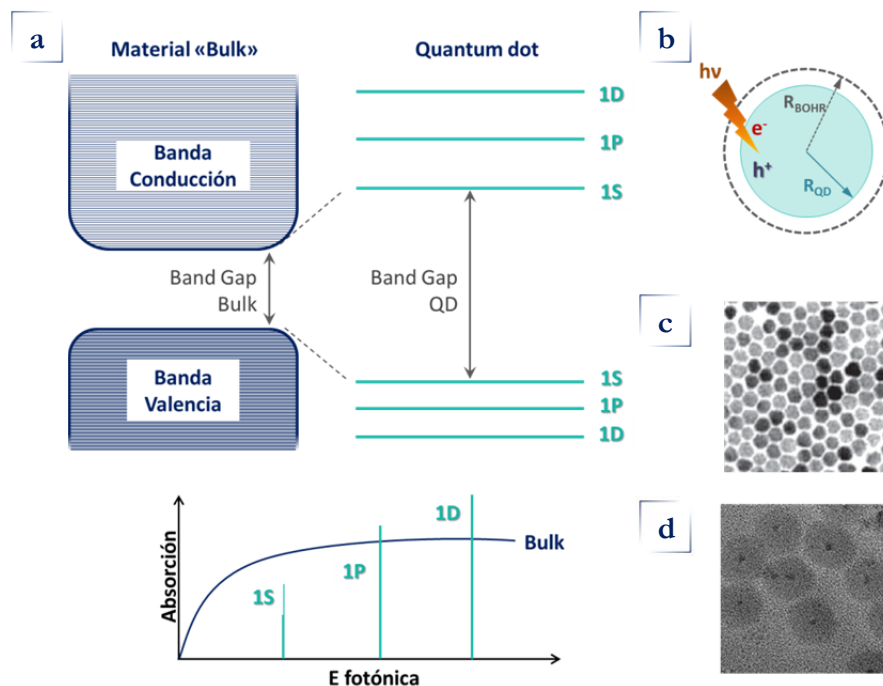


Figura 1.22. Estructura electrónica de bandas y espectro de absorción de un fotocatalizador con estructuración tridimensional frente a estructuras cero-dimensionales (0D) del tipo quantum dots (a), esquema del fenómeno de confinamiento cuántico en estructuras 0D (b), estructuras QD de CdS (tomado de referencia [150]) (c) y estructuras QD de CdS con un estructura core-shell [151](d)

A nivel macroscópico, un material semiconductor está constituido por un continuo de niveles energéticos que conforman las bandas de valencia y de conducción, separadas por un valor fijo del band gap. Sin embargo, en estructuras a escala nanométrica (< 10 nm) se genera un efecto de confinamiento que genera el colapso de las bandas, dando lugar a la cuantización de la energía en niveles discretos y un incremento del band gap (Figura 1.22a). Cuando se produce la absorción de luz, los electrones y huecos fotogenerados guardan una distancia característica conocida como radio excitónico de Bohr (R_{BOHR} , Figura 1.22b) que depende de las propiedades del material y que para el caso del CdS es de 5 nm. En una estructura tipo QD con un radio inferior al radio de Bohr ($R_{QD} < R_{BOHR}$), el electrón y el hueco no pueden vencer las fuerzas coulombicas de atracción para separarse una distancia mayor a R_{BOHR} , de tal modo que quedan confinados en el nanocrystal generando un fuerte efecto de confinamiento cuántico, que tiende a disminuir a medida que el tamaño del nanocrystal aumenta. Estas estructuras sufren importantes fenómenos de fotocorrosión, por lo

que se proponen estructuras tipo core-shell para mantener la integridad de los quantum-dots de CdS, tal como representa la Figura 1.22 [152].

A diferencia de los QD, la nanoestructuración mono-dimensional presenta efectos de confinamiento en la dirección radial y la deslocalización de los portadores de carga a lo largo de la dirección axial gracias a su elevada relación de aspecto (Figura 1.23 a) [153], siendo las morfologías más estudiadas las nanobarras y nanohilos (Figura 1.23 b y c) [154]-[156].

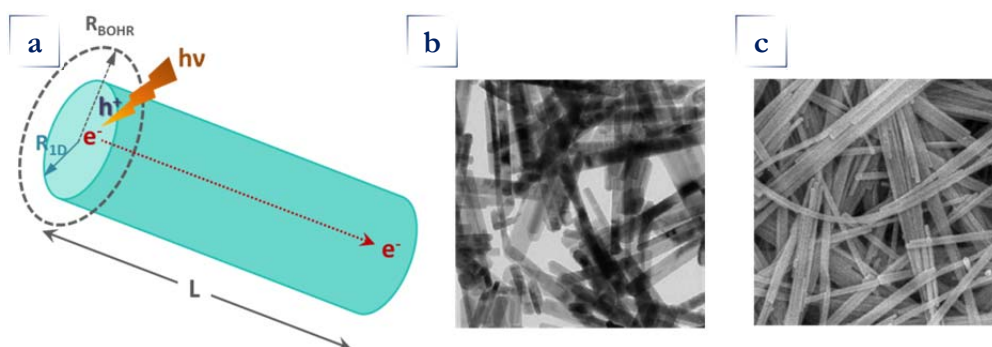


Figura 1.23. (a) Esquema del fenómeno de confinamiento cuántico en estructuras mono-dimensionales, (b) CdS con morfología tipo nanobarra (tomado de referencia [157]) y (c) nanohilo (tomado de referencia [158])

El control de la nanoestructuración también afecta al control de los planos cristalográficos de CdS expuestos, y estos contribuyen de diferente forma a la reactividad del fotocatalizador [159]. Sirva de ejemplo el trabajo publicado por Liu *et al.* en el que se demuestra la mejora en la fotoactividad de las nanoestructuras unidimensionales con crecimiento a lo largo de los planos (002) [160]-[163].

La formación de soluciones sólidas es otra de las alternativas desarrolladas para la modificación de la configuración electrónica de los fotocatalizadores basados en CdS. Algunas soluciones sólidas estudiadas en bibliografía han sido $(\text{AgIn})_x\text{Zn}_{2(1-x)}\text{S}_2$ o $(\text{CuIn})_x\text{Cd}_{2(1-x)}\text{S}_2$, [164],[165] sin embargo las más interesante es la combinación CdS-ZnS [109] dado que permite un buen control de la estructura electrónica de bandas ofreciendo buenos resultados para la producción fotocatalítica de hidrógeno. A través de la modificación de la composición es posible ajustar el rango de absorción de luz al modular el band gap entre 2.4 eV correspondiente al CdS y 3.7 eV típico del ZnS (Figura 1.24).

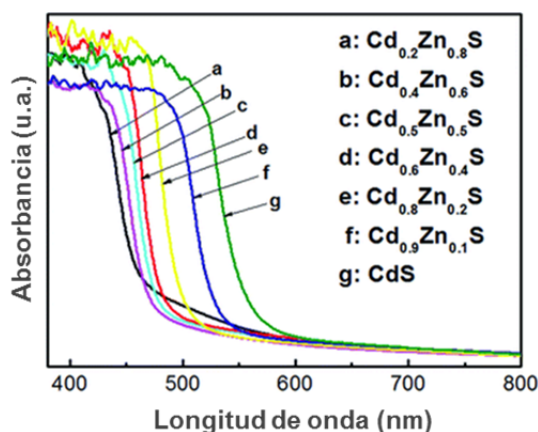


Figura 1.24. Modificación del ancho de banda prohibida mediante formación de soluciones sólidas tipo $Cd_xZn_{1-x}S$ (gráfico tomado de referencia [166])

No obstante, la actividad catalítica de esta formulación aún se encuentra lejos de alcanzar valores aptos para su aplicación práctica, por lo que se siguen explorando alternativas como el dopado de soluciones sólidas $Cd_{1-x}Zn_xS$ con metales como el Pt o el Ni [167],[168] e incluso con óxido de grafeno reducido [169] con el fin de minimizar los procesos de recombinación.

La modificación de la reactividad superficial del CdS mediante la incorporación de co-catalizadores basados en metales nobles u óxidos metálicos es otra de las estrategias ampliamente estudiadas en bibliografía. Entre los metales nobles usados en combinación con el CdS se encuentran el Pt, Pd o Ru [170][172] que mejoran notablemente el rendimiento del CdS alcanzando valores de hasta el 9% para el caso del Pt [170]. En los últimos años se está tratando de sustituir los metales nobles por otros elementos menos costosos y más abundantes como el Ni, Mo, W o Cu en forma de sulfuros (MoS_2 , NiS, CuS, WS_2) e incluso óxido de grafeno reducido (rGO), para generar heterouniones en las que se han alcanzado rendimientos cuánticos entre el 5 y 12% [173]-[178]. Otro sulfuro metálico de interés que es objeto de estudio como co-catalizador en fotosistemas basados en CdS es el sulfuro de plata (Ag_2S), puesto que se trata de un compuesto en el que los iones Ag^+ poseen elevada movilidad y capacidad de difusión lo que permite que pueda coordinarse con el CdS [179] dando lugar a la heterounión CdS/ Ag_2S que favorece la movilidad y deslocalización de los portadores de carga (Figura 1.25) [179].

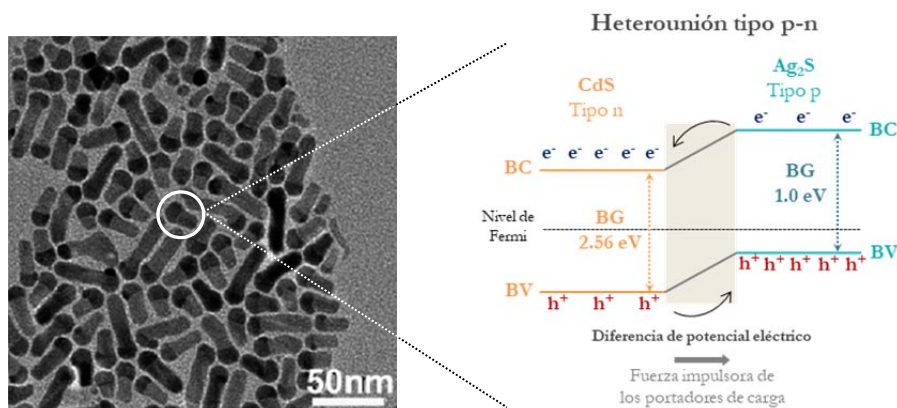


Figura 1.25. Formación de la heterounión $\text{CdS}/\text{Ag}_2\text{S}$ [180]

1.9. Enfoque de la Tesis Doctoral

Teniendo en cuenta la importancia del método y variables de preparación en el control de las características morfológicas y superficiales de los fotocatalizadores basados en CdS, esta Tesis Doctoral estudiará la síntesis solvotérmica de formulaciones innovadoras de fotocatalizadores basados en soluciones sólidas de sulfuros de metales de transición (Cd, Ga, In, Ag) para ampliar el conocimiento sobre la influencia de la estructura cristalina y electrónica, la nanomorfología y los defectos superficiales (vacantes, impurezas, cristalinidad) sobre estas formulaciones de fotocatalizadores. El segundo de los estudios a abordar en la Tesis Doctoral consiste en la hibridación de los fotocatalizadores con control de la nanoestructura obtenidos anteriormente con otras nanoestructuras que faciliten la separación de cargas, para de esta forma aumentar la eficiencia en la captación y transformación de energía solar en el rango visible en hidrógeno. La hibridación de fotocatalizadores con materiales carbonosos, especialmente grafeno, ha recibido en los últimos años una considerable atención como nanoestructuras que facilitan la separación de cargas cuando se combinan con diferentes tipos de fotocatalizadores. En contraste con los nanocompuestos convencionales, los híbridos fotocatalizador-grafeno se presentan como materiales en los que las características superficiales del grafeno pueden ser modificadas con el fin de modular y controlar los puntos de contacto y de transferencia de cargas entre el fotocatalizador y la estructura de grafeno. De acuerdo a estas características, el trabajo de la tesis doctoral explorará la funcionalización del

grafeno mediante diferentes métodos de reducción que permitan modificar el contenido superficial de oxígeno y con ello su grado de hidrofobicidad y conductividad. También se explorará el estudio de metodologías y variables de preparación que permitan controlar el lugar y grado de contacto entre fotocatalizador y la estructura del grafeno con el objetivo de conocer su influencia en la eficiencia y características foto-ópticas de los sistemas híbridos generados.

Debido a que en la Tesis se va a estudiar la influencia de varias variables, en cada uno de los apartados de resultados se presentará una introducción específica sobre los aspectos bibliográficos y teóricos relacionados con la variable estudiada en cada capítulo.

1.10. Referencias bibliográficas

- [1] Key World Energy Statistics, International Energy Agency, Paris, 2017
- [2] IEA: World energy outlook. Part B: Special Focus on Renewable Energy. Paris, France: OECD/IEA; 2016
- [3] International Energy Agency (IEA): <https://www.iea.org/weo2017/>
- [4] Linares Hurtado J. I., Moratilla Soria B. Y., El hidrógeno y la energía, Editor: Asociación Nacional de Ingenieros del ICAI y Universidad Pontificia de Comillas, ISBN: 978-84-932772-9-1, Madrid, 2007
- [5] Kumar A. (2018) Global Warming, Climate Change and Greenhouse Gas Mitigation. In: Kumar A., Ogita S., Yau YY. (eds) Biofuels: Greenhouse Gas Mitigation and Global Warming. Springer, New Delhi
- [6] United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC). The Paris Agreement. 2017. <http://unfccc.int/>
- [7] Barbir F., Veziroglu T., Plass H., Environmental damage due to fossil fuels use, International Journal of Hydrogen Energy, 15, 1990,739-749
- [8] Bogdanov D., Farfan J., Sadovskaia K., Aghahosseini A., Child M., Gulagi A., Oyewo A. S., Simas Barbosa L. de S. N., Breyer C., Radical transformation pathway towards sustainable electricity via evolutionary steps, Nature Communications, Volume 10, Article number: 1077 (2019)

- [9] Pursiheimo, E., Holttinen, H., & Koljonen, T., Inter-sectoral effects of high renewable energy share in global energy system, *Renewable Energy*, 136, 2018, 1119-1129, <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.09.082>
- [10] Brown T.W., Bischof-Niemz, T., Blok, K., Breyer, C., Lund, H., Mathiesen B. V., Response to 'Burden of proof: a comprehensive review of the feasibility of 100% renewable-electricity systems, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 92, 2018, 834–847
- [11] Jacobson, M. Z., Delucchi, M. A., Bauer, Z. A. F., Goodman, S. C., Chapman, W. E., Cameron, M. A., Bozonnat, C., Chobadi, L., Clonts, H. A., Enevoldsen, P., Erwin, J. R., Fobi, S.N., Goldstrom, O. K., Hennessy, E.M., Liu, J., Lo, J., Meyer, C. B., Morris, S. B., Yachanin, A.S., 100% clean and renewable wind, water, and sunlight all-sector energy roadmaps for 139 countries of the world, *Joule*, 1, 1, 2017, 108–121
- [12] Hansen, K., Breyer, C., Lund, H., Status and perspectives on 100% renewable energy systems, *Energy*, 175 (2019) 471- 480
- [13] Chapman A., Itaoka, K., Hirose, K., Davidson, F. T., Nagasawa, K., Lloyd, A. C., Webber, M. E., Kurban, Z., Managi, S., Tamaki, T., Lewis, M. C., Hebner, R. E., Fujii, Y., A review of four case studies assessing the potential for hydrogen penetration of the future energy system, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 2019, 6371-6382
- [14] El-Emam, S., Ozcan, H. , Dincer, I., Comparative cost evaluation of nuclear hydrogen production methods with the Hydrogen Economy Evaluation Program (HEEP), *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 34, 2015, 11168-11177
- [15] Dincer, I. , Acar, C. , Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 34, 2015, 11094-11111
- [16] Stolten, D., *Hydrogen and Fuel Cells. Fundamentals, technologies and applications*, Ed. Wiley-VCH, Weinheim, 2010
- [17] Barbir, F., *PEM Fuel Cells, Theory and practice*, El Sevier Ed., 2012, ISBN: 978-0-12-387710-9

- [18] Campanari, S., Manzolini, G., De la Iglesia, F. G., Energy analysis of electric vehicles using batteries or fuel cells through well-to-wheel driving cycle simulations, *Journal of Power Sources*, 186, 2009, 464-477
- [19] International Energy Agency (IEA), <https://www.iea.org/tcep/energyintegration/hydrogen/>
- [20] Gölle, A., Görbe, P., Magyar, A., Measurement based modeling and simulation of hydrogen generation cell in complex domestic renewable energy systems. *Journal of. Cleaner Production*, 2016, 111, 17-24
- [21] González, E.L., Llerena, F.I., Pérez, M.S., Iglesias, F.R., Macho, J.G., Energy evaluation of a solar hydrogen storage facility: comparison with other electrical energy storage technologies, *International. Journal of Hydrogen Energy*, 40, 15, 2015, 5518-5525
- [22] Hanley, E.S., Deane, J. P., Ó Gallachóir, B.P., The role of hydrogen in low carbon energy futures—A review of existing perspectives, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 82, 2018, 3027–3045
- [23] Hosseini, S.E., Wahid, M.A., Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: promising green energy carrier for clean development, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57, 2016, 850-866
- [24] Nikolaidis, P., Poulikkas, A., A comparative overview of hydrogen production processes, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 67, 2017, 597–611
- [25] Ajanovic, A., Haas, R., Economic prospects and policy framework for hydrogen as fuel in the transport sector, *Energy Policy*, 123, 2018, 280–288
- [26] Shell, 2017. Energy of the future? Sustainable mobility through fuel cells and H2. Shell Hydrogen Study
- [27] Kohtari, R., Buddhi, D., Sawhney, R., Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12, 2008, 553-563
- [28] Bakkenne, A., Nuttal, W., Kazantzis, N., Sankey-Diagram-based insights into the hydrogen economy of today, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41, 2016, 7744-7753
- [29] Winter C-J., The hydrogen energy economy: an address to the World Economic Forum 2004, *International Journal of Hydrogen Energy*, 29, 2004, 1095-1097

- [30] Nowotny, J., Veziroglu, T.N., Impact of hydrogen on the environment, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 20, 2011, 13218-24.
- [31] Bartels, J. R. , Pate, M. B., Olson, N. K., An economic survey of hydrogen production from conventional and alternative energy sources, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 16, 2010, 8371–84.
- [32] Balthasar, W., Hydrogen production and technology: today, tomorrow and beyond, *International Journal of Hydrogen Energy*, 9(8), 1984, 649–668.
- [33] Chen, H. L., Lee, H. M., Chen, S. H., Chao, Y., Chang, M. B., Review of plasma catalysis on hydrocarbon reforming for hydrogen production-Interaction, integration and prospects, *Applied Catalysis B: Environmental*, 85(1–2), 2008,1–9.
- [34] Steinberg, M., Cheng, H. C., Modern and prospective technologies for hydrogen production from fossil fuels, *International Journal of Hydrogen Energy*, 14 (11),1989;797–820.
- [35] Muradov, N., How to produce hydrogen from fossil fuels without CO₂ emission, *International Journal of Hydrogen Energy*,18(3), 1993,211–5.
- [36] Muradov,N., Catalysis of methane decomposition over elemental carbon, *Catalysis Communications*, 2(3–4), 2001, 89–94.
- [37] Flamos A., Georgallis, P. G., Doukas, H., Psarras,J., Using biomass to achieve European Union energy targets: a review of biomass status, potential and supporting policies, *International Journal of Green Energy*, 8(4), 2011, 411–28.
- [38] Yu. J. Takahashi P, Biophotolysis-based hydrogen production by cyanobacteria and Green microalgae, *Communicating current research and educational topics and trends in applied microbiology*, 1, (2007) 79-89
- [39] Sen, U., Shakhdiwee, M., Banerjee, R., Status of biological hydrogen production, *Journal of scientific and industrial research*, 67(11), 2008, 980-993
- [40] Balat, H., Kirtay, E., Hydrogen from biomass: present scenario and future prospects, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(14), 2010, 7416–26.
- [41] Ivy, J., Summary of electrolytic hydrogen production. Milestone completion report NREL/MP-560–36734. National Renewable Energy Laboratory: Golden, Colorado; 2004.

- [42] Zeng, K., Zhang, D., Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications, *Progress in Energy and Combustion Science*, 36(3), 2010, 307–26.
- [43] Abanades, S., Charvin, P., Flamant, G and Neveu, P., Screening of water-splitting thermochemical cycles potentially attractive for hydrogen production by concentrated solar energy, *Energy*, 31 (2006) 2805-2822
- [44] Funk, J. E., Thermochemical hydrogen production: past and present, *International Journal of Hydrogen Energy*; 26(3), 2001,185–90.
- [45] Fujishima, A., Honda, K., Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, 238 (5358), 1972, 37-38
- [46] Grätzel M, Dye-sensitized solar cells, *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry reviews*, 4, 2003, 145-153
- [47] Shi, J., Chen, J., Feng, Z., Chen, T., Lian, Y., Wang, X., Li, C., Photoluminescence Characteristics of TiO₂ and Their Relationship to the Photoassisted Reaction of Water/Methanol Mixture, *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111, 693
- [48] Takata, T., Domen, K., Defect Engineering of Photocatalysts by Doping of Aliovalent Metal Cations for Efficient Water Splitting, *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113, 19386
- [49] Maeda, K., Teramura, K., Saito, N., Inoue, Y., Domen, K., Photocatalytic overall water splitting on gallium nitride powder, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 80, 2007, 1004
- [50] Reber, J. F., Meier, K. J., Photochemical production of hydrogen with zinc sulfide suspensions, *Journal of Physical Chemistry*, 88, 1984, 5903
- [51] Zong, X., Yan, H., Wu, G., Ma, G., Wen, F., Wang, L., Li, C., Enhancement of Photocatalytic H₂ Evolution on CdS by Loading MoS₂ as Cocatalyst under Visible Light Irradiation, *Journal of the American Chemical Society*, 122, 2000, 362
- [52] Hara, M., Takata, T., Kondo, J. N., Domen, K., Photocatalytic reduction of water by TaON under visible light irradiation, *Catalysis Today*, 90, 2004, 313
- [53] Khaselev, O. and Turner, J. A., Electrochemical Stability of p - GaInP₂ in Aqueous Electrolytes Toward Photoelectrochemical Water Splitting, *Journal of Electrochemical Society*, 145(10), 1998, 3335-3339

- [54] Hisatomi, T., Maeda, K., Takanabe, K., Kubota, J., Domen, K., Aspects of the water splitting mechanism on $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ photocatalyst modified with $\text{Rh}_{2-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ cocatalyst, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113, 2009, 21458-21466
- [55] Kudo, A., Miseki, Y., Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting, *Chemical Society Review*, 38, 2009, 253–278
- [56] Navarro, R. M., del Valle, F., de la Mano, J. V., Álvarez-Galván, M. C. and Fierro, J. L. G., Photocatalytic water splitting under visible light : concept and catalysis development, *Advances in chemical engineering*, 36, 2009, 111-143
- [57] Ashokkumar M., An overview on semiconductor particulate systems for photoproduction of hydrogen, *International Journal of Hydrogen energy*, 23 (1998) 427-439
- [58] Konta, R., Ishii, T., Kato, H. and Kudo, A., Photocatalytic activities of noble metal ion doped SrTiO_3 under visible light irradiation, *Journal of Physical Chemistry B*, 108, 2004, 8992
- [59] Tabata, S., Nishida, N., Masaki, Y. and Tabata, K., Stoichiometric photocatalytic decomposition of pure water in Pt/TiO_2 aqueous suspension system, *Catalysis Letters*, 34, 1995, 245
- [60] Shet, S., Ahn, K. S., Deutsch, T., Wang, H. L., Nuggehalli, R., Yan, Y. F., Turner, J., Al-Jassim, M., Influence of gas ambient on the synthesis of co-doped $\text{ZnO}:(\text{Al}, \text{N})$ films for photoelectrochemical water splitting, *Journal of Power Sources*, 195, 2010, 5801
- [61] Yu, J. Q., Kudo, A., Effects of Structural Variation on the Photocatalytic Performance of Hydrothermally Synthesized BiVO_4 , *Advanced in Functional Materials*, 16, 2006, 2163
- [62] Yuliati, L., Yang, J. H., Wang, X. C., Maeda, K., Takata, T., Antonietti, M., Domen, K., Highly active tantalum(V) nitride nanoparticles prepared from a mesoporous carbon nitride template for photocatalytic hydrogen evolution under visible light irradiation, *Journal of Materials Chemistry*, 20, 2010, 4295-4298
- [63] Sayama, K., Yoshida, R., Kusama, H., Okabe, K., Abe, Y., Arakawa, H., Photocatalytic decomposition of water into H_2 and O_2 by a two-step

- photoexcitation reaction using a WO_3 suspension catalyst and an $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ redox system, *Chemical Physics Letters*, 277, 1997, 387
- [64] Kiwi, J., Grätzel, M., Light-induced hydrogen formation and photo-uptake of oxygen in colloidal suspensions of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, *Journal of Chemical Society Faraday Transactions 1*, 83, 1987, 1101-1108
- [65] Abe, R., Recent progress on photocatalytic and photoelectrochemical water splitting under visible light irradiation, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 11, 2010, 179–209
- [66] Bao, N. Z., Shen, L. M., Takata, T. and Domen, K., Self-Templated Synthesis of Nanoporous CdS Nanostructures for Highly Efficient Photocatalytic Hydrogen Production under Visible Light, *Chemistry of Materials*, 20 (1), 2008, 110
- [67] Buhler, N., Meier, K. and Reber, J. F., Photochemical hydrogen production with cadmium sulfide suspensions, *Journal of Physical Chemistry*, 1984, 88, 3261
- [68] Yang, J. H., Yan, H. J., Wang, X. L., Wen, F. Y., Wang, Z. J., Fan, D. Y., Shi, J. Y. and Li, C., Roles of cocatalysts in Pt–PdS/CdS with exceptionally high quantum efficiency for photocatalytic hydrogen production, *Journal of Catalysis*, 290, 2012, 151
- [69] Matsumura, M., Uchihara, T., Hanafusa, K. and Tsubomura, H., Interfacial Band Structure of Platinum-Loaded CdS Powder and Its Correlation with the Photocatalytic Activity, *Journal of the Electrochemical Society*, 136, 1989, 1704
- [70] Uchihara, T., Matsumura, M., Yamamoto, A. and Tsubomura, H., Effect of platinum loading on the photocatalytic activity and luminescence of cadmium sulfide powder *Journal of Physical Chemistry*, 93, 1989, 5870
- [71] Nosaka, Y., Ishizuka, Y. and Miyama, H., Separation Mechanism of a Photoinduced Electron-Hole Pair in Metal-Loaded Semiconductor Powders, *Berichte der Bunsengesellschaft, Physical Chemistry*, 1986, 90, 1199
- [72] Youn, H. C., Baral, S. and Fendler, J. H., Dihexadecyl phosphate, vesicle-stabilized and in situ generated mixed cadmium sulfide and zinc sulfide semiconductor particles: preparation and utilization for photosensitized charge separation and hydrogen generation, *Journal of Physical Chemistry*, 1988, 92, 6320

- [73] Roy, A. M. and De, G. C., Immobilisation of CdS, ZnS and mixed ZnS–CdS on filter paper: Effect of hydrogen production from alkaline $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ solution, *Journal of Photochemistry and Photobiology, A*, 157, 2003, 87
- [74] De, G. C., Roy, A. M. and Bhattacharya, S. S., Effect of n-Si on the photocatalytic production of hydrogen by Pt-loaded CdS and CdSZnS catalyst, *International Journal of Hydrogen Energy*, 21, 1996, 19
- [75] Fujii, H., Ohtaki, M., Eguchi, K., & Arai, H., Preparation and photocatalytic activities of a semiconductor composite of CdS embedded in a TiO_2 gel as a stable oxide semiconducting matrix *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 129(1), 1998, 61-68. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(97\)00132-5](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(97)00132-5)
- [76] Hoang, S., Berglund, S. P., Fullon, R. R., Minter, R. L. and Mullins, C. B., Chemical bath deposition of vertically aligned TiO_2 nanoplatelet arrays for solar energy conversion applications, *Journal of Materials Chemistry A*, 1, 2013, 4307
- [77] Liang, Q., Jiang, G. Y., Zhao, Z., Li, Z. and MacLachlan, M. J., CdS-decorated triptycene-based polymer: durable photocatalysts for hydrogen production under visible-light irradiation, *Catalysis Science & Technology*, 5, 2015, 3368
- [78] Lu, X. –H., Xie, S. –L. Xie, Zhai, T., Zhao, Y. –F., Zhang, P., Zhang, Y. –L and Tong, Y. –X., Monodisperse CeO_2/CdS heterostructured spheres: one-pot synthesis and enhanced photocatalytic hydrogen activity, *RSC Advances*, 1, 2011, 1207
- [79] Lee, J. Y. and Jo, W. –K., Application of ultrasound-aided method for the synthesis of CdS-incorporated three-dimensional TiO_2 photocatalysts with enhanced performance, *Ultrasonics Sonochemistry*, 35, 2017, 440
- [80] Tang, Z. R., Yin, X., Zhang, Y. and Xu, Y. J., Synthesis of Titanate Nanotube–CdS Nanocomposites with Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity, *Inorganic Chemistry*, 52, 2013, 11758
- [81] Zhang, L., Fu, X., Meng, S., Jiang, X., Wang, J. and Chen, S., Ultra-low content of Pt modified CdS nanorods: one-pot synthesis and high photocatalytic activity for H_2 production under visible light, *Journal of Material. Chemistry A*, 3, 2015, 23732
- [82] Zhou, X., Jin, J., Zhu, X., Huang, J., Yu, J., Wong, W. –Y. and Wong, W. –K., New $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{CdS}$ nanowires for efficient visible light photocatalytic hydrogen production, *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4, 5282

- [83] Samadi-Maybodi, A., Abbasi, F. and Akhoondi, R., Aqueous synthesis and characterization of CdS quantum dots capped with some amino acids and investigations of their photocatalytic activities, *Colloids Surfaces A*, 2014, 447, 111
- [84] Bao, N., Shen, L., Takata, T., Domen, K., Gupta, A., Yanagisawa, K. and Grimes, C. A., Facile Cd–Thiourea Complex Thermolysis Synthesis of Phase-Controlled CdS Nanocrystals for Photocatalytic Hydrogen Production under Visible Light, *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111 (47), 17527–17534
- [85] Wu, K., Zhu, H., Liu, Z., Rodríguez-Córdoba, W. and Lian, T., Ultrafast Charge Separation and Long-Lived Charge Separated State in Photocatalytic CdS–Pt Nanorod Heterostructures, *Journal of the American Chemical Society, Communications*, 2012, 134, 10337
- [86] Wu, K., Rodríguez-Córdoba, W. and Lian, T., Exciton Localization and Dissociation Dynamics in CdS and CdS–Pt Quantum Confined Nanorods: Effect of Nonuniform Rod Diameters, *Journal of. Physical Chemistry B*, 2014, 118, 14062
- [87] Osada, M. and Sasaki, T., Two-Dimensional Dielectric Nanosheets: Novel Nanoelectronics From Nanocrystal Building Blocks, *Advanced Materials*, 2012, 24, 210
- [88] Gao, T. and Wang, T., Two-Dimensional Single Crystal CdS Nanosheets: Synthesis and Properties, *Crystal Growth & Design*, 2010, 10, 4995
- [89] Caruso, F., Nanoengineering of Particle Surfaces, *Advanced Materials*, 2001, 10, 740
- [90] Li, C., Han, L., Liu, R., Li, H., Zhang, S. and Zhang, G., Controlled synthesis of CdS micro/nano leaves with (0001) facets exposed: enhanced photocatalytic activity toward hydrogen evolution, *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22, 23815
- [91] Cheng, L., Xiang, Q., Liao, Y. and Zhang, H., CdS-based photocatalysts, *Energy & Environmental Science*, 2018, **11**, 1362-1391
- [92] He, X. and Zhang, C., Recent advances in structure design for enhancing photocatalysis, *Journal of Materials Science*, 2019, 54, 8831-8851
- [93] Zhai, T., Fang, X., Li, L., Bando, Y. and Goldberg, D., One-dimensional CdS nanostructures: synthesis, properties, and applications, *Nanoscale*, 2010, 2, 168

- [94] Tsuji, I., Kato, H., Kobayashi, H. and Kudo, A., Photocatalytic H₂ Evolution Reaction from Aqueous Solutions over Band Structure-Controlled (AgIn)_xZn_{2(1-x)}S₂ Solid Solution Photocatalysts with Visible-Light Response and Their Surface Nanostructures, *Journal of American Chemical Society*, 2004, 126, 13406-13413
- [95] Tang, Z. R., Han, B., Han, C. and Xu, Y.-J., One dimensional CdS based materials for artificial photoredox reactions, *Journal of Material Chemistry A*, 2017, 5, 2387
- [96] Chen, X., Shen, S., Guo, L. and Mao, S. S., Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation, *Chemical Reviews*, 2010, 110, 6503-6570
- [97] Qi, X., Linli, O., Lan, G. and Chi, Y., Preparation and visible light photocatalytic activity of mesoporous N,S-co-doped TiO₂(B) nanobelts, *Applied Surface Science*, 2011; 257, 3652-6
- [98] Chang, Y., Zeng, H.C., Controlled synthesis and self-assembly of single crystalline CuO nanorods and nanoribbons, *Crystal Growth & Design*, 2004, 4, 397-402
- [99] Peng, W. Q., Cong, G. W., Qu, S. C., Wang, Z. G., Synthesis and photoluminescence of ZnS:Cu nanoparticles, *Optical Materials*, 2006, 29 (2–3), 313-317
- [100] Al-Rasoul, K. T., Abbas, N. K., Shanan, Z.J., Structural and Optical Characterization of Cu and Ni Doped ZnS Nanoparticles, *International Journal of Electrochemical Science*, 2013, 8, 5594 -5604
- [101] Ma, J., Tai, G. and Guo, W., Ultrasound-assisted microwave preparation of Ag-doped CdS nanoparticles, *Ultrasonics Sonochemistry*, 2010, 17, 534-540
- [102] Dariani, R. S., Emami, Z., Structural and optical studies of CdS and CdS:Ag nano needles prepared by a SILAR method, *Ceramics International*, 2015, 41, 8820-8827
- [103] Chen X., Glans, P. A., Qiu X., Dayal S., Jennings W. D., Smith K. E., Burda C., Guo J., X-ray spectroscopic study of the electronic structure of visible-light responsive N-, C- and S-doped TiO₂, *Journal of Electronic Spectroscopy and Related Phenomena*, 2008, 162, 67

- [104] Chen X., Burda C., The Electronic Origin of the Visible-Light Absorption Properties of C-, N- and S-Doped TiO₂ Nanomaterials, *Journal of American Chemical Society*, 2008, 130, 5018
- [105] Lindgren T., Mwabora, J.M., Avendano, E., Jonsson, J., Hoel A., Granqvist, C.G., Lindquist, S. E., Photoelectrochemical and optical properties of nitrogen doped titanium dioxide films prepared by reactive DC magnetron sputtering, *Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107, 5709
- [106] Ito S., Thampi K. R., Comte P., Liska P., Grätzel, M., Highly active meso-microporous TaON photocatalyst driven by visible light, *Chemical Communications*, 2005, 2, 268
- [107] Mishima, T., Matsuda M., Miyake M., Visible-light photocatalytic properties and electronic structure of Zr-based oxynitride, Zr₂ON₂, derived from nitridation of ZrO₂, *Applied Catalysis A*, 2007, 324, 77
- [108] Kanade K. G., Baeg J. O., Kale B. B., Lee S. M., Moon S. J., Kong K., Rose-red color oxynitride Nb₂Zr₆O_{17-x}N_x: A visible light photocatalyst to hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32, 4678
- [109] Zhang K., Jing D., Xing C., Guo L. J., Significantly improved photocatalytic hydrogen production activity over Cd_{1-x}Zn_xS photocatalysts prepared by a novel thermal sulfuration method, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32, 4685
- [110] Tsuji, I., Kato, H. and Kudo, A., Visible-Light-Induced H₂ Evolution from an Aqueous Solution Containing Sulfide and Sulfite over a ZnS–CuInS₂–AgInS₂ Solid-Solution Photocatalyst, *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, 44(23) 3565
- [111] Tai Y. W., Chen J. S., Yang C. C., Wan B. Z., Preparation of nano-gold on K₂La₂Ti₃O₁₀ for producing hydrogen from photo-catalytic water splitting, *Catalysis Today*, 2004, 97, 95
- [112] Hou X. G., Huang M. D., Wu X. L., Liu A. D., Preparation and studies of photocatalytic silver-loaded TiO₂ films by hybrid sol-gel method, *Chemical Engineering Journal*, 2009, 146, 42
- [113] Sreethawong, T., Yoshikawa, S., Comparative investigation on photocatalytic hydrogen evolution over Cu-, Pd-, and Au-loaded mesoporous TiO₂ photocatalysts, *Catal. Commun.* 2005,6,661

- [114] Jing D., Zhang Y., Guo L., Study on the synthesis of Ni doped mesoporous TiO₂ and its photocatalytic activity for hydrogen evolution in aqueous methanol solution, *Chemical Physics Letters*, 2005, 415 (1), 74-78
- [115] Soheyli, E., Sahraei, R., Nabiyouni, G., Facile and versatile preparation of full-color emissive Fe-doped ZnCdSe/ZnS core/shell quantum dots by a novel aqueous-based colloidal approach, *Journal of Luminescence*, 2019, 205, 525-531
- [116] Hoang, K., Latouche, C., Jobic, S., Defect energy levels and persistent luminescence in Cu-doped ZnS, *Computational Materials Science*, 2019, 163, 63-67
- [117] Carp, O., Huisman, C. L., Reller, A., Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Progress in Solid State Chemistry*, 2004, 32 (33), 177
- [118] Fresno, F., Heterojunctions: Joining different semiconductors In: Coronado, J. M., Fresno, F., Hernández-Alonso, M. D. and Portela, R., Design of Advanced photocatalytic materials for energy and environmental applications, *Green Energy and Technology*, Ed. Springer, ISBN: 978-1-4471-5060-2
- [119] Liao, F., Lo, B. T. W. and Tsang, E., The Applications of Nano-Hetero-Junction in Optical and Thermal Catalysis, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2016, 1924–1938
- [120] Wang, H., Zhang, L., Chen, Z., Hu, J., S. Li, Wang, Z., Liu, J. and Wang, X., Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances, *Chemical Society Review*, 2014, 43, 5234
- [121] Sattler K. D., *Handbook of nanophysics: Nanoelectronics and Nanophotonics*, CRC Press, 2010, ISBN 1420075519
- [122] Di Paola, A., García-López, E., MArquí, G., Palmisano, L., A survey photocatalytic materials for environmental remediation, *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 211-212, 3-29
- [123] MAsanobu H., Ryu A., Akio I., Tsuyoshi, T., Bunsho O. and Kazunari D., Z-scheme Overall Water Splitting on Modified-TaON Photocatalysts under Visible Light ($\lambda < 500$ nm), *Chemistry Letters*, 37(2), 2008, 138-139
- [124] Kato, H., Hori, M., Kōta, R., Shimodaira, Y. and Kudo, A., Construction of Z-scheme Type Heterogeneous Photocatalysis Systems for Water Splitting into

- H₂ and O₂ under Visible Light Irradiation, *Chemistry Letters*, 33 (10), 2004, 1348-1349
- [125] Allen, M. J., Tung, V. C., Kaner, R. B., Honeycomb carbon: a review of grapheme, *Chemical Reviews*, 2010, 110, 132-145
- [126] Xiang, Q., Yu, J., Jaroniec, M., Graphene-based semiconductor photocatalysts, *Chemical Society Reviews*, 2012, 41, 782-796
- [127] Zhang, K. and Guo, L., Metal sulphide semiconductors for photocatalytic hydrogen production, *Catalysis Science & Technology*, 2013, 3, 1672
- [128] Darwent J. R. and Porter G., Photochemical hydrogen production using cadmium sulphide suspensions in aerated water, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 4 (1981) 145–146.
- [129] Ricolleau, C., Audinet, L., Gandais, M and Gacoin, T., Structural transformations in II-VI semiconductor nanocrystals, *The European Physical Journal D*, 1999, 9, 565-570
- [130] Banerjee, R, Jayakrishnan, R and Ayyub P, Effect of the size-induced structural transformation on the band gap in CdS nanoparticles, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2000, 12, 10647–10654.
- [131] Yuan Y.-J, Chen, D., Yu, Z. -T and Zoub, Z.-G., Cadmium sulfide-based nanomaterials for photocatalytic hydrogen production, *Journal of Materials Chemistry A*, 6 (2018) 11606-11630
- [132] Yu X., Ren N., Qiu J., Sun D., Li L., Liu H., Killing two birds with one stone: To eliminate the toxicity and enhance the photocatalytic property of CdS nanobelts by assembling ultrafine TiO₂ nanowires on them, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 183 (2018) 41-47
- [133] Jing, D., Guo, L., Zhao, L., Zhang, X., Liu, H., Li, M., Shen, S., Liu, G., Hu, X., Zhang, X., Zhang, K., Ma, L. and Guo P., Efficient solar hydrogen production by photocatalytic water splitting: From fundamental study to pilot demonstration, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 7087-7097
- [134] Ma, D., Shi J.-W., Zou Y., Fan Z., Ji X., Niu C. and Wang L., Rational design of CdS@ZnO core-shell structure via atomic layer deposition for drastically enhanced photocatalytic H₂ evolution with excellent photostability, *Nano Energy*, 39 (2017) 183-191

- [135] Wang X., Liu, G., Lu, G. Q. and Cheng, H.-M., Stable photocatalytic hydrogen evolution from water over ZnO–CdS core–shell nanorods, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 8199-8205
- [136] Hirai T., Miyamoto, M., Watanabe, T., Shiojiri, S. and Komasaawa, I., Effects of Thiols on Photocatalytic Properties of Nano-CdS-Polythiourethane Composite Particles, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 31 (1998), pp. 1003-1006
- [137] Xie, Y.M., Zhang, S.J., Pan, B.C., Lv, L. and Zhang, W.M., Effect of CdS distribution on the photocatalytic performance of resin-CdS nanocomposites , *Chemical Engineering Journal*, 174 (2011), pp. 351-356
- [138] Jiang, R., Zhu, H.Y., Yao, J., Fu, Y.Q., Guan, Y.J., Chitosan hydrogel films as a template for mild biosynthesis of CdS quantum dots with highly efficient photocatalytic activity, *Applied Surface Science*, 258 (2012), 3513-3518
- [139] Zhang, L., Sun, F., Zuo, Y., Fan, C., Xu, S., Yang, S. and Gu, F., Immobilisation of CdS nanoparticles on chitosan microspheres via a photochemical method with enhanced photocatalytic activity in the decolourisation of methyl orange, *Applied Catalysis B: Environmental*, 156–157 (2014) 293-300
- [140] Jing, D., Liu, H., Zhang, X., Zhao, L., Guo, L., Photocatalytic hydrogen production under direct solar light in a CPC based solar reactor: Reactor design and preliminary results, *Energy Conversion and Management* 50 (2009) 2919–2926
- [141] Baniasadi, E., Dincer, I., Naterer, G.F., Exergy and environmental impact assessment of solar photoreactors for catalytic hydrogen production, *Chemical Engineering Journal*, 213 (2012) 330-337
- [142] Villa, K., Doménech, X., Malato, S., Maldonado, M. I., Peral, J., Heterogeneous photocatalytic hydrogen generation in a solar pilot plant, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38 (2013) 12718-12724
- [143] Jin, J., Yu, J., Liu, G. and Wong, P. K., Single crystal CdS nanowires with high visible-light photocatalytic H₂-production performance, *Journal of Materials Chemistry A*, 2013,1, 10927-10934
- [144] Tambwekar, S.V., Subrahmanyam, M., Photocatalytic generation of hydrogen from hydrogen sulfide: an energy bargain, *International Journal of Hydrogen Energy*, 22 (1997) 9 (10-11), 959-965.

- [145] Priya, R., Kanmani, S., Optimization of photocatalytic production of hydrogen from hydrogen sulfide in alkaline solution using response surface methodology. *Desalination* 276 (2011) 222-227.
- [146] Guo, Y., Jiang, L., Wang, L., Shi, X., Fang, Q., Yang, L., Dong, F., Shan, C., Facile synthesis of stable cadmium sulfide quantum dots with good photocatalytic activities under stabilization of hydrophobic amino acids, *Materials Letters* 74 (2012) 26-29
- [147] Samadi-Maybodi A., Sadeghi-Maleki M.-R., In-situ synthesis of high stable CdS quantum dots and their application for photocatalytic degradation of dyes, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 152 (2016) 156–164
- [148] Woggon U., Saleh M., Uhrig A., Portuné M., Klingshirn C., CdS quantum dots in the weak confinement, *Journal of Crystal Growth* 138 (1994) 988-992
- [149] Peng X., Wickham J. and Alivisatos A.P., Kinetics of II-VI and III-V colloidal semiconductor nanocrystal growth: “focusing” of size distributions, *Journal of American Chemical Society*, 120, 5343, 1998
- [150] Klimov V. I., *Quantum Dots Nanocrystals*, CRC Press, 2nd Edition
- [151] Veerananarayanan S., Poullose A.C., Mohamed M. S., Nagaoka Y., Iwai S., Nakagame Y., Kashiwada S., Yoshida Y., Maekawa T. and Kumar D. S., Synthesis and application of luminescent single CdS quantum dot encapsulated silica nanoparticles directed for precision optical bioimaging, *International Journal of Nanomedicine* 2012:7
- [152] Huang, L., Wang, X., Yang, J., Liu, G., Han, J., Li, C., Dual Cocatalysts Loaded Type I CdS/ZnS Core/Shell Nanocrystals as Effective and Stable Photocatalysts for H₂ Evolution, *Journal of Physical Chemistry C*, 117 (2013) 22 11584-11591
- [153] Cheng L., Quanjun Xiang Q., Yulong Liao Y. and Huaiwu Zhang H., CdS-Based photocatalysts, *Energy & Environmental Science*, 2018, **11**, 1362-1391
- [154] Katz, D., Wizansky, T., Millo, O., Rothenberg, E., Mokari, T., and Banin U., Size-Dependent Tunneling and Optical Spectroscopy of CdSe Quantum Rods, *Physical Review Letters*, 89 (2002) 086801.

- [155] Shieh F., Saunders A. E. and Korgel B. A., General Shape Control of Colloidal CdS, CdSe, CdTe Quantum Rods and Quantum Rod Heterostructures, *Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 8538.
- [156] Saunders A. E., Ghezelbash A., Sood P. and Korgel B.A., Synthesis of High Aspect Ratio Quantum-Size CdS Nanorods and Their Surface-Dependent Photoluminescence, *Langmuir*, 2008, 24, 9043.
- [157] Li F., Effect of sulfur sources on the crystal structure, morphology and luminescence of CdS nanocrystals prepared by a solvothermal method, *Journal of Alloys and Compounds* 479 (2009) 707-710
- [158] Xu D., Liu Z., Liang J., Qian Y., Solvothermal Synthesis of CdS Nanowires in a Mixed Solvent of Ethylenediamine and Dodecanethiol, *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109, 14344-14349
- [159] Shia Q., Wang Y., Zhao H., Zhang F., Ma Y., Yuan Y., Pei C., Liu B., Ning L., Zhang C., Yang H., Spatial charge separation between wurtzite CdS polar (0001) and (0001) $\bar{1}$ facets and their enhanced visible-light photocatalytic activity, *Journal of Alloys and Compounds*, 700 (2017) 138-148
- [160] Liu Y., Ma Y., Liu W., Shang Y., Zhu A., Tan P., Xiong X., Pan J., Facet and morphology dependent photocatalytic hydrogen evolution with CdS nanoflowers using a novel mixed solvothermal strategy *Journal of Colloid and Interface Science* 513 (2018) 222–230
- [161] Wu J. C., Zheng J., Zacherl C. L., Wu P., Liu Z. K. and Xu R., Hybrid Functionals Study of Band Bowing, Band Edges and Electronic Structures of Cd_{1-x}Zn_xS Solid Solution, *Journal of Physical Chemistry C*, 115 (2011) 19741–19748
- [162] Xing C. J., Zhang Y. J., Yan W. and Guo L. J., Band structure-controlled solid solution of Cd_{1-x}Zn_xS photocatalyst for hydrogen production by water splitting, *International Journal of. Hydrogen Energy*, 31 (2006) 2018–2024.
- [163] Garaje S. N., Apte S. K., Naik S. D., Ambekar J. D., Sonawane R. S., Kulkarni M. V., Vinu A. and Kale B. B., Template-Free Synthesis of Nanostructured Cd_xZn_{1-x}S with Tunable Band Structure for H₂ Production and Organic Dye Degradation Using Solar Light, *Environmental Science & Technology*, 47 (2013) 6664–6672.

- [164] Ikeue K., Shiiba S. and Machida M., Novel Visible-Light-Driven Photocatalyst Based on Mn–Cd–S for Efficient H₂ Evolution , *Chemistry of Materials* 22 (2010) 743–745.
- [165] Ren L., Yang F., Deng Y. R., Yan N. N., Huang S., Lei D., Sun Q. and Yu Y., Synthesis of (CuIn)_xCd_{2(1-x)}S₂ photocatalysts for H₂ evolution under visible light by using a low-temperature hydrothermal method, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 3297–3305.
- [166] Xiang J., Wang H., Wang X., Chen X., Wu T., Wan H., Liu Y. and Wang H. Colloidal Cd_xZn_{1-x}S nanocrystals as efficient photocatalysts for H₂ production under visible-light irradiation, *RSC Advances*, 2019,9, 4001-4007,
- [167] Li Y. X., Gao D., Peng S. Q., Lu G. X and Li S. B., Photocatalytic hydrogen evolution over Pt/Cd_{0.5}Zn_{0.5}S from saltwater using glucose as electron donor: an investigation of the influence of electrolyte NaCl, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (2011) 4291–4297.
- [168] Ran J. R., Zhang J., Yu J. G. and Qiao S. Z., Enhanced Visible-Light Photocatalytic H₂ Production by Zn_xCd_{1-x}S Modified with Earth-Abundant Nickel-Based Cocatalysts , *ChemSusChem*, 7 (2014) 3426–3434
- [169] Li Q., Meng H., Yu J. G., Xiao W., Zheng Y. Q. and Wang J., Enhanced Photocatalytic Hydrogen-Production Performance of Graphene–Zn_xCd_{1-x}S Composites by Using an Organic S Source , *Chemistry – A European Journal*, 20 (2014) 1176–1185.
- [170] Yan F. J., Yang J. H., Ma G. J., Wu G. P., Zong X., Lei Z. B., Shi J. J. and Li C., Visible-light-driven hydrogen production with extremely high quantum efficiency on Pt–PdS/CdS photocatalyst, *Journal of Catalysis*, 266 (2009) 165–168.
- [171] Kalyanasundaram K., Borgarello E. and Graetzel M., Visible Light Induced Water Cleavage in CdS Dispersions Loaded with Pt and RuO₂, Hole Scavenging by RuO₂, *Helvetica Chimica Acta*, 64 (1981) 362–366.
- [172] Zhang L., Fu X. L., Meng S. G., Jiang X. L., Wang J. H. and Chen S. F., Ultra-low content of Pt modified CdS nanorods: one-pot synthesis and high photocatalytic activity for H₂ production under visible light, *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (2015) 23732–23742

- [173] Zhang J., Zhu Z. and Feng X., Construction of Two-Dimensional MoS₂/CdS p–n Nanohybrids for Highly Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution , Chemistry –A European Journal, 20 (2014) 10632–10635
- [174] Zong X., Han J. F., Ma G. J., Yan H. J., Wu G. P. and Li C., Photocatalytic H₂ Evolution on CdS Loaded with WS₂ as Cocatalyst under Visible Light Irradiation Journal of Physical Chemistry C, 115 (2011) 12202–12208
- [175] Vamvasakis I., Trapali A., Miao J. W., Liu B. and Armatas G. S., Enhanced visible-light photocatalytic hydrogen production activity of three-dimensional mesoporous p-CuS/n-CdS nanocrystal assemblies , Inorganic Chemistry Frontiers, 4 (2017) 433–441
- [176] Zhang W., Wang Y. B., Wang Z., Zhong Z. Y. and Xu R., Highly efficient and noble metal-free NiS/CdS photocatalysts for H₂ evolution from lactic acid sacrificial solution under visible light , Chemical Communications, 46 (2010) 7631–7633.
- [177] Liu S., Yang M.Q., Zhang N., Xu Y.J., Nanocomposites of graphene-CdS as photoactive and reusable catalysts for visible-light-induced selective reduction process, Journal of Energy Chemistry, 23 (2014), 145-155
- [178] Liu F., Shao X., Wang J., Yang S., Li H., Meng X., Liu X., Wang M., Solvothermal synthesis of graphene–CdS nanocomposites for highly efficient visible-light photocatalyst, Journal of Alloys and Compounds, 551 (2013), 327-32
- [179] Reber J.F., Rusek M., Photochemical hydrogen production with platinized suspensions of cadmium sulfide and cadmiumzinc sulfide modified by silver sulphide, Journal of Physical Chemistry, 90 (1986) 824–34.
- [180] Zhang Y., Shen S. and Wang Q., Controllable growth of Ag₂S–CdS Heteronanostructures, CrystEngComm, 2014 014, 16, 9501–9505,

CAPÍTULO 2



Objetivos

2

Objetivos

La producción de hidrógeno a partir de agua con luz solar empleando fotocatalizadores activos en el intervalo visible de su espectro, es una tecnología que tiene un enorme potencial debido a lo sencillo de su concepto, su elevada eficiencia teórica y a la combinación de dos de los recursos renovables más abundantes en la Tierra: la luz solar y el agua. Uno de los fotocatalizadores más estudiados para este proceso es el CdS, con un band gap estrecho para ser activo en el visible, y con potenciales de su banda de valencia y conducción en niveles adecuados para llevar a cabo las reacciones de oxidación-reducción de agua. A pesar de los numerosos estudios y desarrollos realizados en los últimos años para mejorar el comportamiento y eficiencia de los fotocatalizadores basados en CdS, aún no ha alcanzado el nivel de desarrollo y eficiencia para considerarla una tecnología viable para su aplicación práctica, debido principalmente a que su eficiencia se encuentra aún por debajo del valor del 10% requerido para su aplicación industrial a gran escala. Por ello es de vital interés conocer los parámetros fisicoquímicos que regulan y controlan la fotoactividad del catalizador, pues estos determinan la eficiencia de las etapas fundamentales por las que transcurre el proceso fotocatalítico de generación de hidrógeno a partir de agua: absorción de luz y generación de pares electrón-hueco, la separación y el transporte de

los pares electrón-hueco a la superficie y la posterior reacción de oxidación-reducción en la superficie.

En definitiva, la mejora de actividad del fotocatalizador exige un control de los parámetros fisicoquímicos que regulan la gestión eficiente en las diferentes etapas que dan lugar a la generación de los portadores de carga, su transporte y la reacción a nivel superficial. El control y mejora de estos parámetros fisicoquímicos se ha realizado en la presente tesis doctoral sobre la base de las siguientes estrategias (Figura 2.1) aplicadas en la síntesis: (i) control de la nanoestructura y nanomorfología del material (capacidad para la separación y transporte de cargas), (ii) ingeniería electrónica de bandas mediante dopado o formación de soluciones sólidas (capacidad de absorción de luz y potencial de los pares de cargas), (iii) empleo de co-catalizadores (capacidad para llevar a cabo las reacciones superficiales) o (iv) la hibridación con otros fotocatalizadores o con materiales conductores (capacidad para absorción de luz y la separación y transporte de cargas).



Figura 2.1. Esquema mostrando las estrategias de modificación para mejorar la fotoactividad del CdS aplicados en esta tesis doctoral y su incidencia sobre las diferentes fases del proceso fotocatalítico

En este contexto el **objetivo principal** de esta Tesis Doctoral ha sido estudiar en detalle la influencia de diferentes parámetros (estructura electrónica (composición), morfología, tamaño y estructura cristalina e hibridación con grafeno) sobre las características foto-ópticas y de actividad de fotocatalizadores basados en sulfuro de cadmio. También es objetivo principal aumentar el conocimiento sobre los parámetros clave que gobiernan la actividad y eficiencia de estos fotocatalizadores aplicados a la producción solar de hidrógeno, como son, la estructura y defectos superficiales (vacantes, cristalinidad, morfología) y los mecanismos de transferencia de cargas en sistemas híbridos fotocatalizadores-grafeno.

La consecución del objetivo principal se ha realizado a partir del cumplimiento de los siguientes **objetivos parciales**:

- Preparación de fotocatalizadores mediante metodología solvotérmica con etilendiamina para el control de la nanoestructura e incorporación de elementos de transición (Ag^+ , In^{3+} y Ga^{3+}) para la formación de soluciones sólidas y dopado con Ag^+ .
- Preparación de sistemas híbridos jerarquizados entre los fotocatalizadores optimizados en el objetivo anterior con nanoestructuras carbonosas basadas en grafeno. En este objetivo se estudiará la funcionalización del grafeno con el fin de optimizar el contacto con el fotocatalizador y la adsorción de reactivos. También se plantea el estudio de las variables de preparación en la síntesis solvotérmica que permitan controlar la jerarquización y grado de contacto entre fotocatalizador y el grafeno funcionalizado.
- Determinación del mecanismo de formación de los fotocatalizadores preparados en relación a las condiciones de síntesis aplicadas.
- Caracterización fisicoquímica detallada que permita la determinación de las propiedades químicas, texturales, estructurales, superficiales, morfológicas y ópticas de los fotocatalizadores preparados.
- Medidas de actividad fotocatalítica para producción de hidrógeno con radiación del espectro visible a partir de disoluciones acuosas conteniendo agentes de sacrificio ($\text{Na}_2\text{S}/\text{M Na}_2\text{SO}_3$).

- Definición de la relación estructura-actividad con el fin de determinar el papel que juegan las propiedades fisicoquímicas sobre la capacidad de generación de portadores de carga, su movilidad y transporte y fenómenos de recombinación, que permitirán guiar las futuras líneas de desarrollo de fotocatalizadores con actividades mejoradas.

CAPÍTULO 3



Materiales, metodología experimental
y técnicas de caracterización

Capítulo 3

Materiales, metodología experimental y técnicas de caracterización

3.1. Reactivos empleados	85
3.2. Metodología de preparación de muestras	86
3.2.1. Síntesis solvotérmica de fotocatalizadores	86
3.2.2. Metodología de reducción del óxido de grafeno	89
3.3. Técnicas de caracterización.....	91
3.3.1. Análisis químico.....	91
3.3.1.1. <i>Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total</i>	91
3.3.2. Análisis textural.....	93
3.3.2.1. <i>Isotermas de adsorción/desorción de N₂</i>	93
3.3.3. Análisis estructural	96
3.3.3.1. <i>Difracción de Rayos X</i>	96
3.3.3.2. <i>Espectroscopia Raman</i>	99
3.3.4. Análisis morfológico	101
3.3.4.1. <i>Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM)</i>	101
3.3.4.2. <i>Microscopía electrónica de transmisión (TEM)</i>	102
3.3.5. Análisis superficial.....	104
3.3.5.1. <i>Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS)</i>	104
3.3.5.2. <i>Espectroscopia fotoelectrónica de UV (UPS)</i>	107
3.3.5.3. <i>Espectroscopia infrarroja FTIR y ATR</i>	109
3.3.6. Análisis de propiedades ópticas	111
3.3.6.1. <i>Espectroscopia de Reflectancia Difusa (UV-Vis)</i>	111
3.3.6.2. <i>Espectroscopia de Fotoluminiscencia (PL)</i>	115
3.4. Medidas de actividad fotocatalítica	117
3.4.1. Simulador solar: parámetros y ajuste.....	119
3.4.2. Medidas de actividad fotocatalítica.....	120
3.4.3. Mecanismo de reacción para la producción de hidrógeno	123
3.5. Referencias bibliográficas.....	126

3

Materiales, metodología experimental y técnicas de caracterización

En este capítulo de Tesis se detallan los materiales empleados a lo largo del desarrollo de este trabajo de investigación. Asimismo, en este apartado se puede encontrar la descripción genérica del protocolo de síntesis aplicado a lo largo de esta memoria, y que es extrapolable a cada uno de los apartados que conforman la presente Tesis Doctoral. No obstante para mayor claridad y comprensión del lector, en cada uno de los capítulos de resultados se ha dedicado un breve apartado para la descripción detallada sobre la preparación de las muestras objeto de estudio en cada uno de ellos. También se incluyen en este capítulo tanto las especificaciones técnicas como los aspectos analíticos de los equipos experimentales empleados para la caracterización fisicoquímica de todos los materiales preparados en este trabajo. Finalmente se describe en detalle el sistema de reacción empleado para la evaluación fotocatalítica de las muestras que componen esta Memoria de Tesis.

3.1. Reactivos empleados

En la Tabla 3.1 se recogen todos los reactivos y disolventes empleados en la preparación de los fotocatalizadores descritos en la memoria de tesis.

Tabla 3.1. *Reactivos y disolventes empleados en la preparación de los fotocatalizadores*

Reactivo	Fórmula molecular	Pureza (%)	Casa comercial
Cloruro de Cadmio	CdCl_2	99.99	Aldrich
Nitrato de Cadmio	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	98	Panreac
Acetato de Cadmio	$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	98	Sigma-Aldrich
Azufre elemental	S_8	99.98	Aldrich
L-Cisteína	$\text{HSCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$	98.5	Sigma-Aldrich
Tiourea	NH_2CSNH_2	99	Sigma-Aldrich
Acetato de Plata	$\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COO})$	99	Sigma-Aldrich
Acetato de Indio	$\text{In}(\text{CH}_3\text{COO})_3$	99.99	Sigma-Aldrich
Cloruro de Galio	GaCl_3	99.99	Sigma-Aldrich
Óxido de Grafeno	$\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$	-	Graphenea
Ácido Yodhídrico	HI	55	Sigma-Aldrich
Hidracina	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	98	Sigma-Aldrich
Etilendiamina	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	99	Sigma-Aldrich
Etanol absoluto	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	≥ 99.5	Scharlab
Agua	H_2O	Milli-Q [®]	

En la Tabla 3.2 se detallan los reactivos, gases y disolventes empleados en las técnicas de caracterización y en las medidas de fotoactividad de los fotocatalizadores descritos en la memoria de tesis.

Tabla 3.2. Reactivos y disolventes empleados en la caracterización y medidas de fotoactividad de los fotocatalizadores

Reactivo	Fórmula molecular	Pureza (%)	Casa comercial
Sulfuro de cadmio	CdS	99.995	Aldrich
Sulfuro de sodio	Na ₂ S·9H ₂ O	98	Sigma-Aldrich
Sulfito de sodio	Na ₂ SO ₃	98	Sigma-Aldrich
Bromuro de potasio	KBr	99	Sigma-Aldrich
Etanol absoluto	CH ₃ CH ₂ OH	≥99.5	Scharlab
Agua	H ₂ O	Milli-Q ®	
Helio	He	99.999	Air Liquide
Argón	Ar	99.999	Air Liquide
Nitrógeno	N ₂	99.999	Air Liquide

3.2. Metodología de preparación de muestras

3.2.1. Síntesis solvotérmica de fotocatalizadores

La preparación de los fotocatalizadores de la presente Tesis Doctoral se basa en la metodología de síntesis solvotérmica con etilendiamina como disolvente, siguiendo la línea de investigación previa desarrollada por nuestro grupo [1]. En un procedimiento típico de preparación se disuelve cierta cantidad de precursor de cadmio en 25 ml de etilendiamina bajo fuerte agitación. En esta fase se adicionan las sales precursoras de metales aliovalentes (M^x) en las preparaciones de CdS modificado junto con 25 mL de etilendiamina. Transcurrido el tiempo necesario para la total disolución de todas las sales, se incorpora la fuente de azufre según la relación molar S: Cd=2 ó 3, según corresponda, junto con otros 25 mL de etilendiamina hasta alcanzar la homogeneización en la disolución. Esta preparación se trasvasa al vaso de Teflón, en el que se incorporan 25 ml de etilendiamina adicionales para alcanzar un volumen total de 100mL. En los casos en los que se emplea tiourea como fuente de azufre, se añaden en esta fase dos moles de agua por mol de tiourea para provocar su hidrólisis y liberación de iones S²⁻. Se requieren dos moles de agua por mol de tiourea, por lo que el volumen de agua de hidrólisis varía en función del grado de hidratación de la sal precursora de cadmio. Las muestras preparadas con cloruro de galio (GaCl₃),

requieren un procedimiento de síntesis especial, dada la sensibilidad de este precursor a la humedad y el oxígeno ambiente. La síntesis de estas muestra se lleva a cabo en una bolsa de guantes de la casa comercial Glas-Col modelo X-27-27 (Figura 3.1 a) que permite trabajar en atmósfera inerte. Primeramente se introdujo todo el material de laboratorio necesario para la síntesis en el interior de la bolsa (placa agitadora, autoclave, disolvente, vasos de precipitados, espátula,...), y se procedió a su llenado con Ar. El flujo de Ar empleado es el equivalente al tiempo requerido para realizar dos llenados completos de la bolsa para asegurar la ausencia de oxígeno. Una vez preparada, se pesan en viales todos los reactivos en la balanza previamente inertizada, y se introducen en el interior de la bolsa junto el resto del material (Figura 3.1 b). El protocolo de síntesis en el interior de la bolsa es análogo al procedimiento descrito en el párrafo anterior.



Figura 3.1. Bolsa de guantes modelo X-27-27 Glas-Col (a) empleada durante la preparación de muestras que contienen Ga^{3+} (b)

Una vez homogeneizada la disolución, se transfiere al reactor de tipo autoclave y cuyo despiece se muestra en la Figura 3.2. El reactor consta de una vasija de acero inoxidable (1) en la que se inserta el vaso de Teflón de 125 mL de capacidad (2) que contiene la disolución obtenida en la fase de síntesis. El sistema dispone de dos discos de seguridad, uno de rotura y otro de corrosión (3 y 4), que se colocan sobre la parte superior del vaso de Teflón y bajo la placa de presión (5). Sobre dicha placa se pone el resorte ondulado (6) sobre el que se asienta el anillo de compresión antes de cerrar el reactor (7). El sistema de cierre es un cabezal (8) roscado a la vasija del reactor junto con seis tornillos de cierre para mayor seguridad del sistema.



Figura 3.2. Reactor autoclave Parr empleado en la síntesis solvotérmica de fotocatalizadores

Este autoclave se introduce en una mufla donde se mantiene durante 12 horas a la temperatura de síntesis deseada, aplicando una rampa de calentamiento de 1 °C/min, tal y como se muestra en la Figura 3.3. Transcurrido ese tiempo, se deja enfriar el autoclave hasta temperatura ambiente para recuperar el sólido depositado en el fondo del vaso de Teflón y proceder al lavado de la muestra.

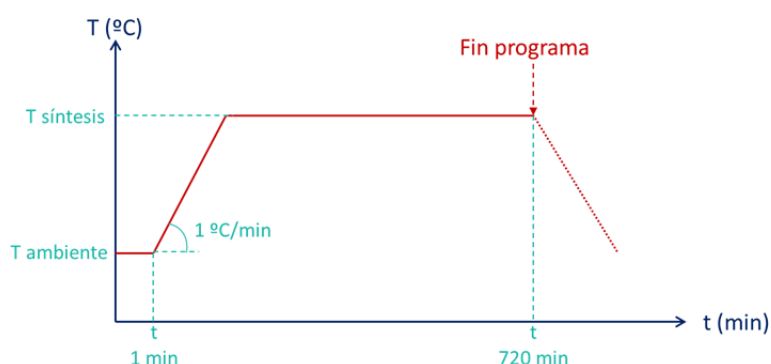


Figura 3.3. Protocolo de control de la temperatura de síntesis en la preparación de los fotocatalizadores

El procedimiento de lavado para eliminar restos orgánicos e inorgánicos de la superficie del fotocatalizador se realiza en una centrífuga refrigerada aplicando tres lavados con agua y tres lavados con etanol acorde a las siguientes condiciones: 12000 rpm, durante 20 minutos a 10 °C. Posteriormente se procede al secado de la muestra aplicando una temperatura de 70 °C a vacío ($8 \cdot 10^{-3}$ bar) para retirar restos del disolvente contenidos en la estructura porosa y finalmente se procede a su morturado en un mortero de ágata.

Esta metodología se ha seguido en la preparación de todas las muestras que componen esta Memoria de Tesis, manteniendo constante en todos los casos tanto el disolvente empleado (etilendiamina) como la variable tiempo (12 horas), e incorporando ciertas modificaciones como: la incorporación de sales de metales aliovalentes (Capítulo 4), modificación de la concentración y fuente de azufre (Capítulo 5.1. y 5.2.), sales precursoras de cadmio (Capítulo 5.3.), modificación de la temperatura de síntesis (Capítulo 5.4.) e hibridación con materiales conductores como el grafeno (Capítulo 6).

3.2.2. Metodología de reducción del óxido de grafeno

Existen en bibliografía diversos trabajos en los que se lleva a cabo la reducción de óxido de grafeno mediante diferentes vías [2-6]. En esta Tesis Doctoral se han seleccionado dos rutas diferentes de reducción del GO para su aplicación en la hibridación con sistemas basados en CdS. Estas rutas son la vía solvotérmica y la vía química y su metodología experimental se detalla a continuación:

- Reducción del óxido de grafeno mediante metodología solvotérmica:

El óxido de grafeno comercial empleado (GO, Graphenea) es una suspensión acuosa altamente viscosa, con una concentración de 12.2 mg de óxido de grafeno por cada mililitro de suspensión. Por ello, antes del tratamiento solvotérmico de reducción, se precisa un pre-tratamiento de concentración del GO en rotavapor para eliminar la fase acuosa. Se concentraron 160 mL de suspensión para obtener alrededor de 2 gramos de óxido de grafeno seco aplicando una temperatura al baño termostatzado de 60 °C a velocidad de rotación moderada y 0.2 bar durante 3 horas. El GO seco se trasvasa a una placa de porcelana y se deja durante una noche a temperatura y presión ambiente. Finalmente se le aplica un secado a alto vacío (0.008 bar) a 80 °C durante 2 horas para retirar por completo el agua remanente en el GO. Una vez seco, se procede a su morturado en mortero de ágata.

En estas condiciones se lleva a cabo la reducción del óxido de grafeno seco acorde al procedimiento solvotérmico descrito a continuación. El tratamiento se lleva a cabo en el reactor autoclave, introduciendo en el vaso de Teflón 100 mL de etilendiamina junto con 1.5 gramos de GO seco y agua Milli-Q (volumen equivalente

al agua requerida en la síntesis del fotocatalizador CdS con el cual esté previsto llevar a cabo la hibridación). El reactor se mantiene a 120 °C durante 12 horas, y transcurrido ese tiempo se deja enfriar hasta temperatura ambiente. Al óxido de grafeno reducido obtenido (rGO) se le aplica un proceso de lavado mediante filtración con agua Milli-Q y etanol, empleando 200 mL de disolvente en cada lavado. Finalmente se seca el rGO a vacío a 80 °C durante 12 horas.

- Reducción química del óxido de grafeno:

Los procesos de reducción química se han aplicado a la suspensión acuosa de GO, por lo que no requieren ningún pre-tratamiento para la concentración del GO. La ruta química se lleva a cabo empleando un sistema de reflujo como el que se presenta en la Figura 3.4 ya que permite mantener las condiciones de temperatura de reacción durante largo tiempo sin que se produzca la evaporación total del disolvente. El sistema consta de un matraz acoplado a un tubo refrigerante por el que circula agua procedente de un baño de hielo. En otras de las bocas del matraz se introduce el gas inerte a través de un tubo de vidrio de suficiente longitud para poder burbujear el gas en la disolución. El gas empleado fue He, con un caudal de 200 mL/min a 0.5 bar. El control de temperatura se realiza a través de placa agitadora-calefactora acoplada a un termopar que se inserta con un capilar de vidrio a través de la tercera boca del matraz para estar en contacto con la disolución.

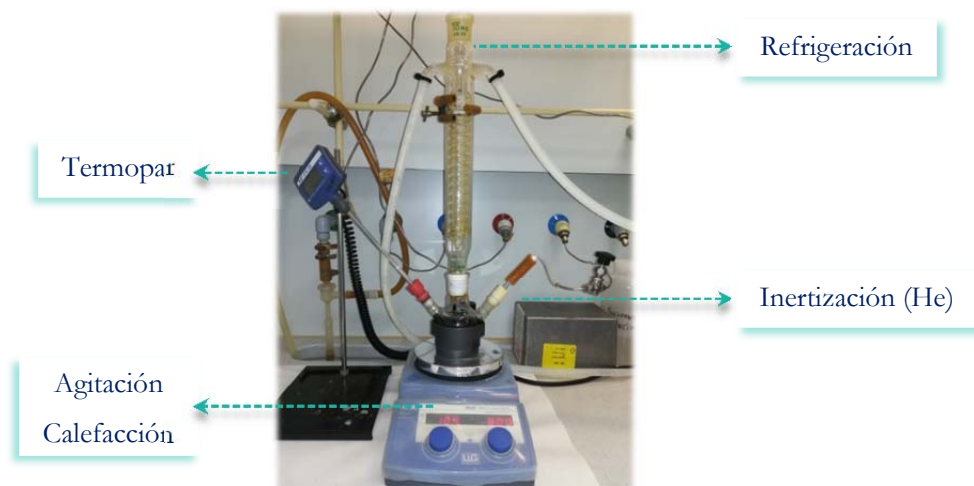


Figura 3.4. Montaje experimental del sistema de reducción química de óxido de grafeno

El procedimiento de reducción se inicia cargando en el matraz 41 mL de la suspensión comercial de GO bajo agitación vigorosa (1000 rpm) bajo un flujo de He de 200 mL/min a 0.5 bar. A continuación se adicionan 21 mL de agente reductor a la disolución (ácido yodhídrico o hidracina) y se acopla el matraz al tubo refrigerante. El sistema se mantiene bajo atmósfera inerte y a temperatura ambiente durante una hora para que el Helio desplace el oxígeno disuelto en la disolución. Transcurrido ese tiempo, se inicia el calentamiento hasta alcanzar 90 °C, que se mantienen durante 10 horas. Una vez completado el tratamiento se deja a la disolución recuperar la temperatura ambiente antes de llevar a cabo la etapa de lavado. Para ello se emplea la técnica de filtración aplicando 3 lavados con agua Milli-Q y tres lavados con etanol. El sólido obtenido se deja secar a temperatura ambiente durante la noche, y finalmente se le aplica un secado a vacío a 80 °C durante 2 horas y posterior morturado.

3.3. Técnicas de caracterización

3.3.1. Análisis químico

3.3.1.1. Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total

Fundamento teórico

La fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total es una técnica espectroscópica muy versátil pues requiere muy poca cantidad de muestra y permite cuantificar cualitativa y cuantitativamente 75 elementos con números atómicos comprendidos entre $Z=14$ (Si) y $Z=92$ (U). En la Figura 3.5 se representa el fundamento físico de esta técnica, en la cual los átomos que componen la muestra son excitados por una fuente de rayos X, arrancando electrones de las capas más internas que promocionan a niveles energéticos superiores. Los electrones situados en capas más externas reducen su energía para cubrir los huecos libres de las capas más internas, generando en esta transición la emisión de fotones en forma de fotoluminiscencia, que es recogida por el detector. Los espectros obtenidos reflejan las líneas de dispersión de energía de todos los elementos químicos contenidos en la muestra y cuya posición e intensidad aporta información cualitativa sobre los elementos presentes en ella. La integración de estos picos permite obtener las proporciones másicas de cada elemento, mientras que la

cuantificación de cada uno requiere el empleo de un patrón de concentración conocida durante el análisis.

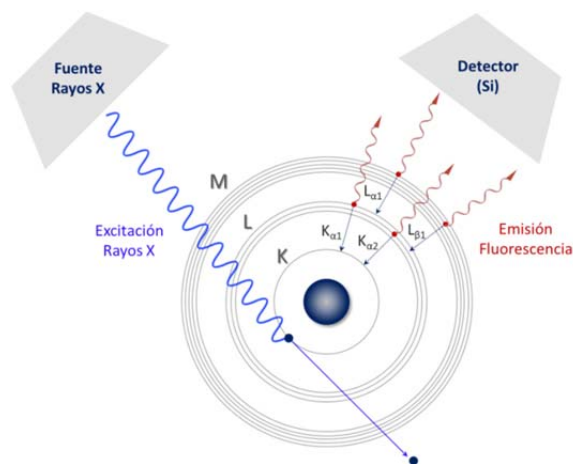


Figura 3.5. *Fundamento físico de la espectroscopia de fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF)*

Procedimiento experimental

La caracterización por TXRF se llevó a cabo en el Servicio Interdepartamental de Investigación (SIdI) de la Universidad Autónoma de Madrid (UAM), donde se aplicó el protocolo descrito por Fernández-Ruiz et al. [7] para la preparación de las muestras. Este protocolo requiere la molienda de las muestras en mortero de ágata, y posteriormente se suspenden en 2 mL de agua ultrapura. Esta suspensión se homogeniza mediante ultrasonidos para disgregar los aglomerados de partículas, tomando una alícuota de 2 μ L que se deposita sobre un portamuestras de cuarzo pulido.

El análisis de las líneas L se determinó mediante un espectrómetro TXRF S2 PicoFox (Bruker Nano GmbH, Berlín, Alemania) equipado con una fuente de rayos X de Molibdeno que trabaja a 50 kV y 600 A, un monocromador multicapa con un 80% de reflectividad a 17.5 keV (Mo $K\alpha$) y un detector XFlash SDD con un área efectiva de 30 mm² y una resolución mejor que 150 eV para Mn $K\alpha$. El haz impacta sobre la muestra y es reflejado casi por completo, por lo que la penetración en la muestra es de tan sólo 10-15 nm.

Para el análisis de las líneas K se empleó un espectrómetro TXRF 8030C (Cameca, Francia), equipado con un tubo de rayos X de 3 kW con un ánodo de aleación Mo/W y un doble monocromador multicapa W/C, ajustado para obtener una energía de excitación de 17.4 keV (Mo $k\alpha$), un detector Si (Li) con un área efectiva

de 80 mm² y una resolución de 150 eV a 5.9 keV. Las medidas se llevaron a cabo a 50 kV y la intensidad se ajusta automáticamente para alcanzar 8500 cuentas por segundo con un tiempo de adquisición fijado en 500 segundos. Ambos equipos disponen de software específico para el control, tratamiento y deconvolución de los picos de las muestras analizadas.

3.3.2. Análisis textural

3.3.2.1. Isotermas de adsorción/desorción de N₂

Fundamento teórico

Las propiedades texturales de los materiales se definen en base a tres parámetros: área superficial, volumen de poro y radio de poro. Estos factores determinan el tipo de estructura porosa del material y que según la clasificación de la IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) se dividen en 3 grupos [8]:

- Microporos: Diámetro < 2 nm
- Mesoporos: Diámetro 2-50 nm
- Macroporos: Diámetro > 50 nm

La adsorción/desorción de gases es la técnica más extensamente empleada para determinar la estructura porosa y el área superficial de materiales a través de las isotermas de adsorción/desorción. Entre los gases empleados en esta técnica se encuentran el Ar, Kr, Xe,...Sin embargo el gas más empleado es el N₂ a -196 °C.

Antes de su análisis, las muestras se someten a un pretratamiento de desgasificación para eliminar cualquier impureza fisisorbida sobre su superficie. La isoterma de adsorción se obtiene al representar el volumen de nitrógeno adsorbido por unidad de masa frente a la presión de equilibrio del sistema. Por lo general la presión se expresa en unidades relativas P/P_0 , donde P_0 es la presión de saturación del nitrógeno líquido. Con ayuda de un sistema de dosificación volumétrico, se inyectan sucesivas cargas de gas sobre el adsorbente para construir punto a punto la isoterma.

El perfil de las ramas de adsorción y desorción, aportan información sobre la estructura porosa del material, y a partir de ellas se aplica el método Brunauer-Emmet-Teller (conocido por sus siglas, B.E.T.) para la determinación de la superficie

específica. Este método es una extensión del modelo de Langmuir y contempla la adsorción en multicapa. Su aplicación sólo es válida en el tramo de presiones relativas $0.03/0.05 < P/P_0 < 0.3/0.35$, y además, ha de cumplir las siguientes consideraciones para que el ajuste B.E.T. sea aceptable:

- Perfil de las isothermas tipo II o IV
- Valor de C ni demasiado bajo ni demasiado alto
- Linealidad en la región de presiones $0.03/0.05 < P/P_0 < 0.3/0.35$

El desarrollo matemático de este modelo se basa en la determinación del valor del volumen de la monocapa (V_m) del adsorbato a partir del ajuste de los datos experimentales de la isoterma según la ecuación 3.1:

$$\frac{P}{V_{ads} \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad \text{Ecuación 3.1}$$

Donde:

P	Presión parcial del gas que se adsorbe
P ₀	Presión de saturación del gas a la temperatura de adsorción
V _m	Volumen de gas adsorbido cuando se forma la monocapa
C	Constante dependiente del calor de condensación y adsorción del adsorbato (interacción adsorbente-adsorbato)
V _{ads}	Volumen de gas adsorbido a la presión P

El ajuste lineal permite determinar V_m y el parámetro C a través de la pendiente y la ordenada en el origen de la recta resultante del ajuste. A partir del valor V_m es posible calcular el área específica según la siguiente expresión:

$$S_{BET} = \left(\frac{V_m}{V_M \cdot g} \right) \cdot N_A \cdot \sigma \quad \text{Ecuación 3.2}$$

Donde:

V_m	volumen de la monocapa
V_M	volumen molar del adsorbato (N_2)
g	masa de la muestra de adsorbente
N_A	número de Avogadro ($6.022 \cdot 10^{23}$ moléculas/mol)
σ	Área ocupada por una molécula de adsorbato en la monocapa (0.162 nm ² para el caso del N_2) [9]

Cuando se produce el vaciado del núcleo del poro, queda una fina capa de adsorbato adherida a sus paredes, la cual va reduciendo su espesor a medida que se reduce la presión. El volumen total de gas desorbido en cada paso es el equivalente al gas desorbido del núcleo del poro y sus paredes en función de su diámetro. La cuantificación de este fenómeno permite determinar la distribución de tamaños de poro. Para ello se ha aplicado el modelo de Barret-Joyner-Halenda (conocido por sus siglas BJH) el cual se fundamenta en el hecho de que los poros se vacían a una presión específica asociada al tamaño del radio del propio poro (ecuación de Kelvin) de tal modo que la variación del volumen de poro respecto a su diámetro puede describirse con la ecuación 3.3:

$$\frac{dV}{(d \log(D))_i} = \frac{VP_i}{\log\left(\frac{Dp_i}{Dp_{i+1}}\right)} \quad \text{Ecuación 3.3}$$

Procedimiento experimental:

Los perfiles de isothermas y distribuciones de diámetro de poro expuestos en esta Memoria de Tesis se obtuvieron empleando en un equipo TRISTAR 3000 de Micromeritics con Nitrógeno líquido a -196 °C. Antes de su análisis, todas ellos fueron previamente desgasificadas a vacío (10⁻⁴ mbar) a 70 °C durante 2 horas con el fin de eliminar la especies adsorbidas tanto en la red porosa como en su superficie. El área específica superficial se ha determinado aplicando el método B.E.T. en el rango de presiones relativas $0.05 < P/P_0 < 0.30$, mientras que en el caso de las distribuciones de tamaño de poro, se ha aplicado el modelo BJH que asume la geometría cilíndrica de los poros.

3.3.3. Análisis estructural

3.3.3.1. Difracción de Rayos X

Fundamento teórico

Los materiales sólidos están constituidos por redes cristalinas constituidas por átomos más o menos ordenados que pueden actuar como rejillas de difracción ante la radiación incidente. De este modo, la difracción de rayos X se basa en hacer incidir sobre el material un haz monocromático con una longitud de onda inferior a la distancia que existe entre átomos, de tal modo que la estructura del material actúa como filtro, obteniendo el patrón de difracción del material. Instrumentalmente, este efecto se consigue empleando un difractómetro que consta de un tubo de rayos X que irradia el haz sobre el portamuestras situado en el centro óptico de un goniómetro, recogiendo la radiación difractada con un detector ubicado sobre el borde del sistema angular. Cada sistema cristalino tiene un difractograma único, lo que permite identificar y cuantificar las especies presentes en una muestra.

El fenómeno de difracción está regido por la ecuación 3.4, conocida como ley de Bragg [10], la cual dicta que para que se produzca una interferencia constructiva, las ondas reflejadas han de estar en concordancia de fase para que la diferencia del camino recorrido por las reflexiones sea un múltiplo entero de la longitud de onda incidente (Figura 3.6).

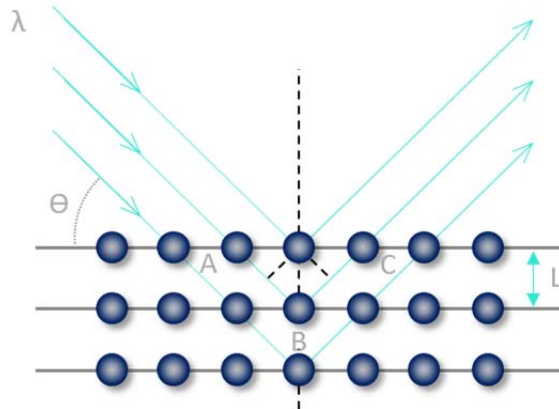


Figura 3.6. Interacción de un haz de rayos X con los planos cristalinos del material. Adaptada de [10]

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot L \cdot \sin \theta \quad \text{Ecuación 3.4}$$

Donde:

n	Orden de reflexión (número entero)
λ	Longitud de onda incidente (nm)
L	Distancia interplanar (nm)
θ	Ángulo formado entre el haz incidente y la muestra

Por tanto, manteniendo constante la longitud de onda incidente y modificando el ángulo de incidencia θ , se pueden encontrar las distancias interplanares (L) características del sólido, y que definen de manera única cada material. De este modo, la posición angular de los picos de difracción (θ) aporta información acerca de los parámetros de celda, mientras que la intensidad y simetría de los picos están asociadas al grado de cristalinidad del material. Esta técnica es sensible a las modificaciones de red cuando se produce la sustitución atómica, dando lugar al desplazamiento o ensanchamiento de los picos de difracción. Además la difracción por rayos X no es una técnica aditiva, lo que implica que un sistema compuesto por varias fases, cada una de ellas mostrará su propio perfil de difracción.

Aspectos analíticos

Por normal general, en catálisis heterogénea los materiales son policristalinos y son analizados mediante la metodología convencional de polvo (Debye-Scherrer) [10] Esta técnica permite calcular el tamaño de dominio cristalino (Dp) el cual está relacionado con la anchura a mitad de altura de la línea de difracción, y que está descrito por la ecuación de Scherrer (ecuación 3.5):

$$Dp = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad \text{Ecuación 3.5}$$

Donde,

K	Factor adimensional que depende del dominio cristalino (0.89-1.39)
λ	Longitud de onda de la radiación empleada ($K\alpha=1.5406 \text{ \AA}$)
B	Anchura a mitad de altura del pico
θ	Posición angular del máximo de la línea de difracción
Dp	Tamaño de dominio cristalino

Acorde a la expresión de Scherrer, se puede inferir que los picos de difracción estrechos están relacionados con dominios cristalinos grandes, mientras que las cristalitas de menor tamaño presentan picos más anchos debido a que la colección de planos paralelos es muy baja para obtener picos de difracción más definidos.

No obstante el ensanchamiento de los picos también puede estar generado por otras causas, como la aparición de tensiones en la red cristalina causadas por defectos estructurales de diferente índole como la inserción de dopantes, defectos generados durante el crecimiento del cristal, etc. Por norma general, si las tensiones de red son uniformes (macrotensiones), se traducen en el desplazamiento de los picos, mientras que si se trata de tensiones no uniformes (microtensiones), se produce el ensanchamiento del pico [11,12]. Estos efectos pueden cuantificarse mediante diferentes métodos analíticos [13]: UDM (*Uniform Deformation Model*), USDm (*Uniform Stress Deformation Model*), UDEDM (*Uniform Deformation Energy Density Model*) y SSP (*Size-Strain Plot*). Todos ellos derivan del método lineal de Williamsom-Hall, el cual se ha empleado en esta Memoria de Tesis, aplicable a sistemas isotrópicos en los que la distribución de las tensiones de red es homogénea, y que se rige según la siguiente expresión:

$$\beta \cos \theta = \frac{K\lambda}{D_p} + 4\varepsilon \cdot \sin \theta \quad \text{Ecuación 3.6}$$

Donde,

β	Ensanchamiento del pico a media altura
K	Factor adimensional que depende del dominio cristalino (0.89-1.39)
D_p	Tamaño de cristalita (nm)
ε	Parámetro de tensión de red

La pendiente del ajuste lineal obtenido mediante la representación gráfica de la ecuación 3.6, es el parámetro de tensión de red (ε). Si la pendiente es positiva, indica que las tensiones predominantes en el material son de tracción, mientras que pendientes negativas indican que el material está sometido a tensiones de compresión. Si el coeficiente de regresión R^2 al trazar la recta es cercano a la unidad el sistema es isotrópico y por tanto el método de Williamsom-Hall es aceptable para la estimación de la tensión de red. Si por el contrario no se obtiene un buen ajuste lineal, el material

es anisotrópico y han de aplicarse métodos de análisis más avanzados como los enunciados anteriormente [11].

Procedimiento experimental

La estructura cristalina de los fotocatalizadores presentados en esta Memoria se determinó con un difractómetro de rayos X policristal X'Pert Pro PANalytical equipado con un detector X'Celerator RTMS mediante la metodología en polvo. La muestra morturada y depositada sobre un portamuestras de acero inoxidable, se inserta en el equipo y se aplica una fuente de rayos X Cu K α ($\lambda=0.1540598$ nm) a 45 kV y 40 mA. El rango de medida se estableció en un intervalo de ángulos de Bragg (2θ) de 4 a 90 °, con un paso de 0.0335 ° y acumulación de 500 segundos.

El tratamiento de los difractogramas se realizó con el software X'Pert HighScore Plus para la identificación de fases aplicando la base de datos Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS). La estimación del tamaño de los dominios cristalinos (D_p) se llevó a cabo aplicando la ecuación de Debye-Scherrer (Ecuación 3.5, [10]) sobre el ensanchamiento de las reflexiones en el plano (002) de la fase hexagonal del CdS, mientras que el cálculo de las tensiones reticulares se realizó mediante el método lineal de Williamsom-Hall [11] aplicado a los principales planos de reflexión de la fase hexagonal del CdS (100), (002) y (101) (Ecuación 3.6).

3.3.3.2. Espectroscopia Raman

Fundamento teórico

El análisis Raman se basa en la irradiación de una muestra con una fuente láser de elevada potencia con una radiación monocromática que puede ser ultravioleta, visible o infrarroja. La interacción con la muestra provoca la excitación de la misma, generando transiciones vibracionales a partir de procesos de dispersión inelástica de la luz. Durante la relajación, la muestra puede liberar la misma energía absorbida para volver al estado inicial (fenómeno de dispersión elástica o de Rayleigh) o una cantidad diferente, conocida como dispersión Raman. Si la energía emitida no alcanza el estado inicial, es denominada Raman Stokes, mientras que si se libera una energía superior, es denominada Raman Antistokes (Figura 3.7)[14].

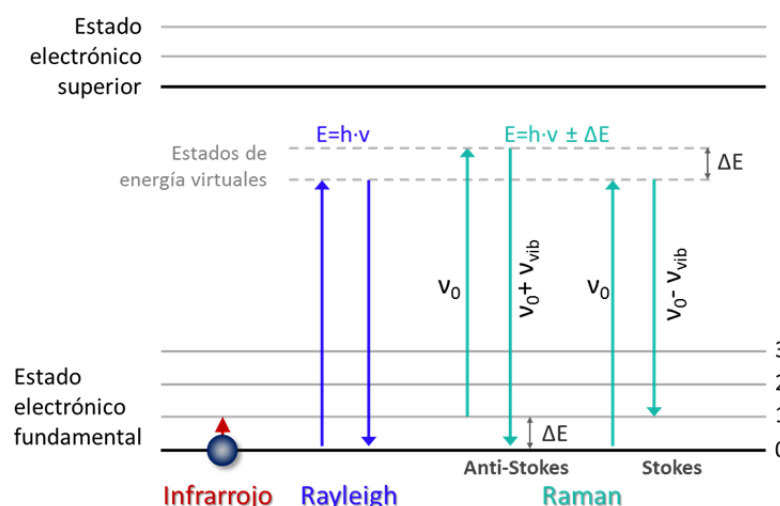


Figura 3.7. *Transición entre niveles energéticos implicados en la dispersión Raman y su comparativa respecto a la radiación infrarroja*

En espectroscopia Raman sólo son activas las vibraciones que modifican la polarizabilidad del enlace y no las vibraciones que cambian el momento dipolar, tal como ocurre en la técnica de análisis por espectroscopia infrarroja. Por ello mediante análisis Raman es posible obtener información acerca de la simetría del material al detectar alteraciones de sus bandas características provocadas por cambios en la estructura del material al incorporar dopantes, impurezas, etc.

Procedimiento experimental

Los espectros Raman de las muestras descritas en el Capítulo 4 de esta Memoria de Tesis, se obtuvieron utilizando un equipo Raman confocal combinado con un microscopio AFM y de barrido de campo cercano (SNOM), modelo Raman-AFM-SNOM WITec alpha300 RAS+ (WITec, Ulm, Alemania). La fuente de excitación empleada fue un láser Nd:YAG operado a 532 nm con la potencia ajustada a 1 mW. Los espectros Raman se recogieron con una lente objetiva 100× con un tiempo de adquisición de 2 segundos y 10 adquisiciones. Las imágenes se realizaron escaneando el rayo láser sobre las muestras y acumulando un espectro Raman completo en cada píxel. Las imágenes se construyeron integrando bandas Raman específicas utilizando el software WITec para la evaluación y el procesamiento de datos.

Los espectros Raman descritos en el Capítulo 6 sobre hibridación de CdS con óxido de grafeno se realizaron en un microscopio Raman Confocal WITech/ALPHA

300 AR que consta de un microscopio Zeiss con una fuente de excitación láser de Nd:YAG con una longitud de onda de 532 nm.. Los fotones dispersados por la muestra se separan en un monocromador de 1800 líneas/mm para eliminar la dispersión elástica y alcanzar el detector, que consta de una cámara CCD refrigerada por efecto Peltier a -60 °C con 127 x 1024 píxeles. La potencia del láser empleada fue de 1 mW con un tiempo de exposición de 6 segundos, 5 acumulaciones y una resolución de 1 cm⁻¹.

3.3.4. Análisis morfológico

3.3.4.1. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM)

Fundamento teórico

La microscopía de electrónica de barrido (*Scanning Electron Microscopy*, SEM) se fundamenta en la formación de imágenes de la superficie de una muestra al hacer incidir un haz de electrones sobre ella. La Figura 3.8 representa el esquema con los elementos básicos de un microscopio de barrido. Éste consta de un generador del haz del electrones, que pasan por una lente condensadora para concentrar el haz y unas bobinas que permiten enfocar la imagen en las direcciones x e y, haciendo un barrido de la superficie con el haz de electrones [15]. Finalmente el detector recoge las señales de los electrones de baja energía emitidos por cada punto de superficie para generar la imagen. La interacción del haz con la muestra (Figura 3.8b), genera diferentes señales: electrones secundarios, retrodispersados, Auger, así como la emisión de rayos X característicos o catodoluminiscencia. La microscopía SEM detecta los electrones secundarios, que poseen muy baja energía (<50 eV). Normalmente estos electrones son absorbidos por átomos adyacentes, y tan sólo aquéllos que se encuentran cerca de la superficie pueden escapar de la muestra y ser captados por el detector. Esto permite generar imágenes 3D de la superficie de la muestra.

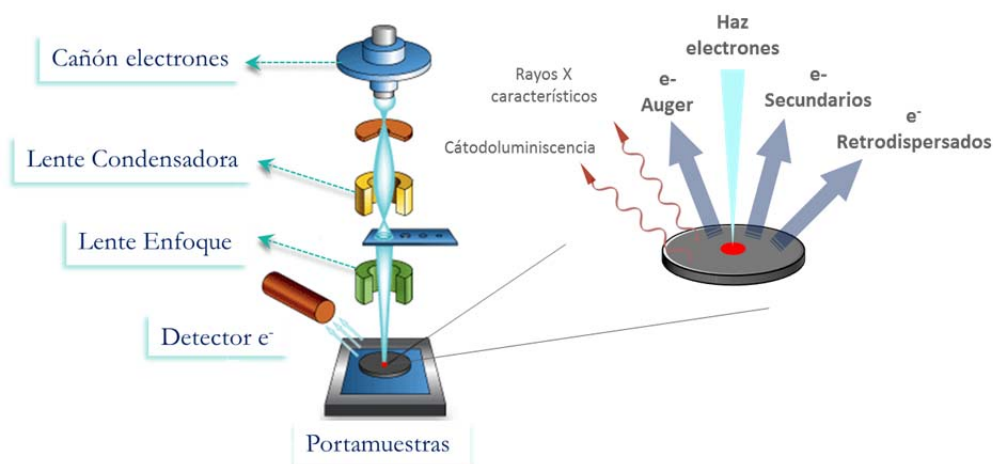


Figura 3.8. Esquema de un microscopio electrónico de barrido (SEM)

Procedimiento experimental

Previo a su análisis, las muestras en polvo fueron soportadas sobre grafito y metalizadas con una fina capa de Cr (10-20 nm de espesor) para mejorar su conductividad. Este procedimiento se realizó mediante la técnica de *sputtering* en un equipo Sputter Coater Quorum Q150T-S. Posteriormente se analizó la morfología de las muestras en un microscopio de barrido de emisión de campo (Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM) modelo Phillips XL30 S-FEG. Este equipo tiene mayor resolución que los empleados en microscopía convencional gracias a que el filamento del equipo emite un haz de muy pequeño diámetro que permite diferenciar entre puntos muy próximos en la muestra. Además la elevada intensidad de corriente a la que trabaja dicho filamento permite recoger mayor señal, generando imágenes de alta resolución.

3.3.4.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Fundamento teórico

La microscopía electrónica de transmisión es una técnica que permite la caracterización del material aportando información sobre su morfología, distribución de tamaños de partícula, composición química, cristalinidad y fases cristalinas [14].

El equipo consta de un cañón de electrones como fuente de emisión, y pueden ser de tipo termoiónico (W, LaB₆) o de emisión de campo. Dicho cañón genera un

haz de electrones que es acelerado con una diferencia de potencial en el orden de los kV, con longitudes de onda de décimas de Angstroms, lo que permite obtener una mayor definición de las imágenes. El haz es colimado, enfocado y orientado empleando varias lentes electromagnéticas para hacerlo incidir sobre la muestra (Figura 3.9).

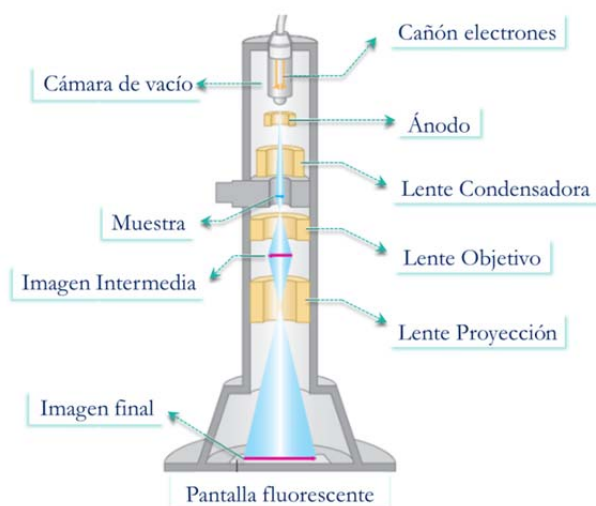


Figura 3.9. Esquema de un microscopio electrónico de transmisión (TEM)

La muestra, dispuesta sobre una rejilla de cobre, interacciona con el haz, generándose procesos elásticos, en los que los electrones se dispersan sin pérdida de energía, e inelásticos, en los que los electrones ceden su energía a electrones internos del material. Bajo la rejilla de muestra, hay una lente objetivo que genera una imagen intermedia, que es aumentada por varias lentes de proyección sobre una pantalla fluorescente.

Procedimiento experimental

Antes de su análisis, una pequeña cantidad de las muestras en polvo se disuelve en etanol en un tubo de ensayo, y se dispersa en un baño de ultrasonidos durante 30 min. A continuación se depositan unas gotas de la solución sonicada sobre rejillas de Cu recubiertas por una fina capa de carbón y se dejan secar al aire para evaporar el etanol. Una vez seca, la rejilla se coloca en el portamuestras del microscopio y se aplica vacío para el correcto funcionamiento del equipo. El microscopio de transmisión empleado es el modelo JEOL 2100F con resolución 0.19 nm que opera a 200 kV con

un cañón de emisión de campo (FEG) y equipado con un detector EDX modelo INCA x-sight de Oxford Instruments. El tratamiento de las imágenes para la identificación de fases y la determinación de distancias interplanares se ha realizado con el software Gatan Digital Micrograph versión 3.10.0.

3.3.5. Análisis superficial

3.3.5.1. Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Fundamento teórico

La técnica de espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X se fundamenta en el fenómeno del efecto fotoeléctrico, representado en la Figura 3.10.

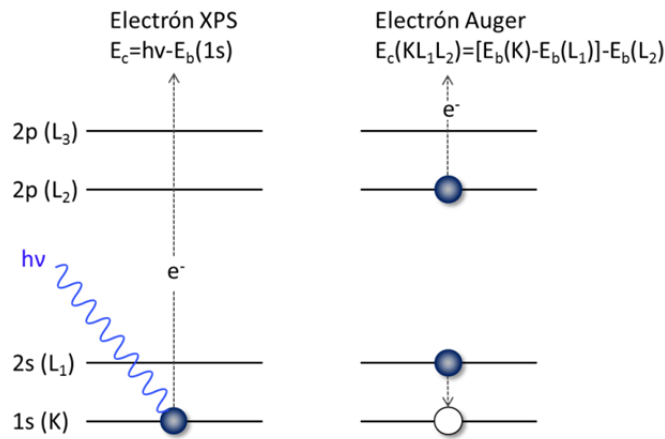


Figura 3.10. Fundamento del análisis XPS: a) Efecto fotoeléctrico y b) proceso Auger

Cuando la muestra es irradiada con una fuente de rayos X de alta energía, es posible arrancar electrones de las capas internas del átomo. Los electrones cuya energía de ligadura es inferior a la energía del haz de rayos X incidentes, son emitidos por la muestra con una energía cinética que debe cumplir la relación expresada en la ecuación 3.7 [16]:

$$h \cdot \nu = E_b + E_c + \Phi \quad \text{Ecuación 3.7}$$

Donde,

$h\nu$	Energía de excitación
E_b	Energía de ligadura del electrón excitado
E_c	Energía cinética del electrón emitido
Φ	Función de trabajo del espectrómetro

Al producirse la emisión del electrón queda una vacante que es cubierta por otro electrón situado en un nivel energético más externo. Esta transición supone un exceso de energía que puede liberarse a través de dos procesos de relajación diferentes: la emisión de un fotón (efecto de fluorescencia de rayos X) o el efecto Auger, en el que se emite un electrón (electrón Auger). La energía de este electrón es la diferencia entre la energía liberada en la relajación del ion excitado y la energía requerida para la liberación del segundo electrón (Figura 3.10).

El equipo empleado consta de una fuente de rayos X, de Mg ($\lambda=1253.6$ eV) y Al (1486.6 eV), capaces de excitar cualquier elemento a excepción del hidrógeno y el helio. Mediante un sistema de lentes electrónicas los electrones procedentes de la muestra son guiados hacia el analizador, donde aplicando una diferencia de potencial sobre unas placas electrostáticas éstos electrones son orientados. La diferencia de potencial se va modificando para hacer un barrido de la energía cinética de los electrones, lo cuales pasan a través de la rendija de salida del analizador para alcanzar el detector. Los análisis XPS se llevan a cabo en condiciones de ultra-alto vacío para minimizar la atenuación del haz por choques inelásticos.

La espectroscopia XPS es considerada una técnica superficial dado que a pesar de que la penetración de los fotones de rayos X puede alcanzar cientos de nanómetros, sólo los fotoelectrones situados a 2-3 nm de profundidad son capaces de escapar de la muestra para ser captados por el detector.

Procedimiento experimental

Las muestras en polvo se colocan en un portamuestras cilíndrico de acero inoxidable y se compactan con un disco de teflón para obtener una superficie homogénea. El portamuestras se introduce en una cámara de pretratamiento donde se desgasifican las muestras para posteriormente transferirlas a la cámara de análisis, en la que se opera a presión inferior a $5 \cdot 10^{-6}$ Pa. Los espectros se obtuvieron con un espectrómetro VG ESCALAB 200R equipado con una fuente de emisión de rayos X de doble ánodo (Mg- $K\alpha=1253$. eV y Al- $K\alpha=1486.6$ eV) que trabaja a 12 kV y 10 mA y que está provisto con un analizador semiesférico y cinco detectores tipo *channeltron*. La adquisición de los espectros se llevó a cabo en una ventana de energías 10-20 eV, acumulando espectros para minimizar la relación señal-ruido y tomando como referencia la región Cd 3d (404.6 eV) en el caso de las muestras CdS y C 1s (284.6 eV)

en el caso de los óxidos de grafeno reducidos. El tratamiento de los datos se realizó con el software XPS Peak 4.0, que permite llevar a cabo la deconvolución de las componentes de los espectros mediante ajustes gaussianos-lorentzianos para minimizar la función χ^2 .

Aspectos analíticos

La representación gráfica de los espectros XPS refleja la intensidad del flujo de electrones frente a la energía cinética o la energía de ligadura, siendo esta última la representación más habitual. La energía de ligadura de los electrones internos está afectada por los electrones de valencia y el entorno químico del átomo. Cuando dicho átomo es excitado, se modifica su entorno electrónico y se produce un desplazamiento de las energías de ligadura característico para cada especie química. En esencia, la técnica XPS asocia el incremento de las energías de ligadura con el incremento del número de oxidación de un elemento, lo que permite identificar las especies superficiales en la muestra. Cada elemento tiene un factor de respuesta característico, lo que permite cuantificar las concentraciones relativas de cada especie.

Cuando se trabaja con muestras poco conductoras se produce un efecto de carga debido a la emisión continua de electrones. Este problema se resuelve cargando positivamente la muestra hasta alcanzar el estado estacionario donde la diferencia de potencial permite recuperar los electrones emitidos. Este procedimiento genera desplazamientos de la energía de ligadura hacia valores mayores. Asumiendo que el efecto de carga es homogéneo en toda la muestra, se puede inferir que todos los espectros se desplazan el mismo valor. Para su análisis se requiere el uso de un patrón interno, tomándose habitualmente la energía de ligadura de los electrones del nivel 1s del carbono, aunque pueden tomarse otras referencias. En el caso de la presente Memoria de Tesis, se ha tomado como referencia en los fotocatalizadores basados en CdS la región Cd 3d (404.6 eV), mientras que en el caso del óxido de grafeno y los óxidos de grafeno reducidos se ha tomado como referencia la región C 1s (284.6 eV). La composición química superficial de las especies en superficie se calculó atendiendo a las áreas de los espectros ajustados a través del software XPS Peak, y aplicando los factores de sensibilidad atómica correspondientes para cada región del espectro.

3.3.5.2. Espectroscopia fotoelectrónica de UV (UPS)

Fundamento teórico

El fundamento teórico en el que se basa la técnica UPS es el mismo que en el caso de XPS, con la salvedad de que en este caso la radiación ionizante para inducir el efecto fotoeléctrico es menos energética que en la técnica XPS. Este hecho implica que los fotones emitidos no poseen la suficiente energía para arrancar electrones a nivel del núcleo, por lo que esta técnica aporta información a nivel de la banda de valencia (Figura 3.11). La técnica UPS permite definir la posición relativa de las bandas de valencia y conducción a partir del band gap y la función de trabajo (Φ), siendo ésta última la diferencia de energía que existe entre el nivel de Fermi (E_F) y el nivel de vacío (E_{VAC}).

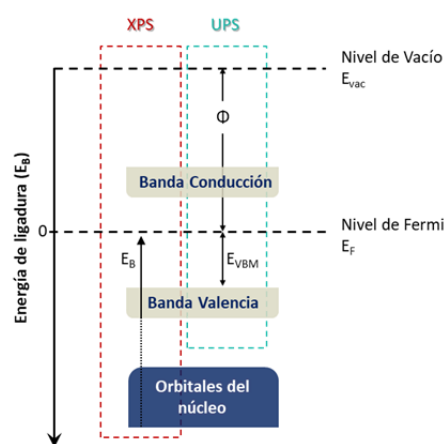


Figura 3.11. Alcance de la radiación de ionización en la técnica XPS frente a UPS

Aspectos analíticos:

Los espectros UPS tienen un perfil similar al que se muestra en la Figura 3.12, y a partir del cual es posible determinar gráficamente los parámetros E_{CUTOFF} y E_{VBM} , en ambos casos a partir del punto de corte del espectro con el eje de abscisas.

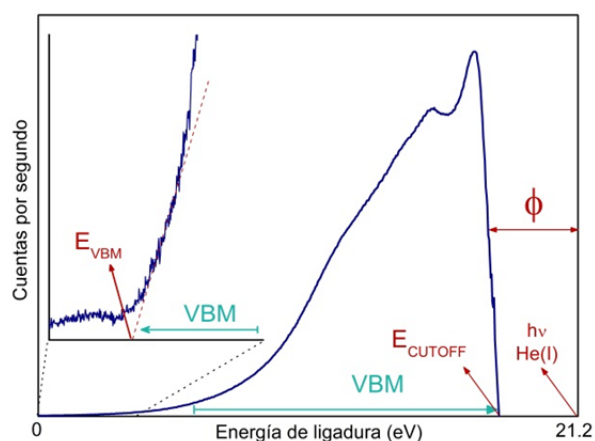


Figura 3.12. Espectro UPS y parámetros característicos para el cálculo de la posición relativa de la banda de valencia (VBM)

La posición relativa de las bandas de valencia (VBM) y conducción (CBM) se calcula aplicando las Ecuaciones 3.8-3.10 [17,18], si bien ha de tomarse en cuenta que la obtención de la posición de la banda de conducción es una medida indirecta aplicando el band gap óptico calculado por UV-vis:

$$\phi = h\nu - E_{CUTOFF} \quad \text{Ecuación 3.8}$$

$$VBM = h\nu - (E_{CUTOFF} + E_{VBM}) \quad \text{Ecuación 3.9}$$

$$CBM = VBM + BG \quad \text{Ecuación 3.10}$$

Donde,

Φ	Función de trabajo inherente a la muestra
$h\nu$	Energía de ionización empleada (He(I)=21.2 eV)
$E_{cut\ off}$	borde de absorción secundario (punto de corte con eje de abscisas)
E_{VBM}	Corte con el eje de abscisas calculado gráficamente

Procedimiento experimental

El interés de esta técnica es que permite detectar modificaciones de la banda de valencia en sistemas en los que se incorporan dopantes. Tal es el caso de las muestras descritas en el Capítulo 4, en el cual se aplicó la técnica UPS para evaluar el efecto de los cationes aliovalentes en la estructura del CdS. Las medidas se realizaron en un

espectrómetro SPECS GmbH bajo condiciones de ultra-alto vacío (aproximadamente 10^{-10} mbar) equipado con un analizador de energía PHOIBOS 150 9MCD. Los espectros se obtuvieron aplicando una radiación monocromática de He (I) ($h\nu=21.2$ eV) con una energía de paso de 2 eV, aplicando en cada paso 0.02 eV.

3.3.5.3. Espectroscopia infrarroja FTIR y ATR

Fundamento teórico

La espectroscopia infrarroja es una técnica que permite estudiar la interacción que existe entre la materia con la radiación electromagnética en la región de longitudes de onda comprendidas en el rango de 2.5 nm a 25 μm , o de modo equivalente, entre 4000-400 cm^{-1} en unidades de número de onda.

Los espectros de infrarrojo resultan de la representación de la intensidad de la radiación infrarroja absorbida frente al número de onda, y aportan información sobre las transiciones energéticas debidas a la vibración de los enlaces que constituyen la molécula [19]. Por tanto se trata de una técnica que permite identificar grupos funcionales en la superficie del material a través de la comparativa de los espectros con espectros recogidos en la bibliografía.

El método habitual de medida es por transmisión mediante el método de la transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared*, FTIR) que reduce el tiempo de adquisición de datos y mejora la relación señal/ruido gracias al interferómetro. Las muestras se compactan en forma de pastilla y se colocan perpendicularmente al haz de luz infrarroja, obteniendo el espectro correspondiente a la radiación transmitida, y que responde a la ley de Lambert-Beer (Ecuación 3.11):

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot b_0 \cdot c \quad \text{Ecuación 3.11}$$

Donde,

A	Absorbancia
I_0	Intensidad radiante de entrada a la celda
I	Intensidad radiante a la salida de la celda
ε	Coefficiente de extinción

Procedimiento experimental

Las muestras descritas en el Capítulo 6 de esta Memoria de Tesis fueron analizadas mediante análisis FTIR empleando para ello un espectrómetro modelo JASCO FT/IR-6300 equipado con un detector MCT refrigerado con nitrógeno líquido. Las muestras se compactan en forma de pastilla con KBr en una prensa aplicando una presión de 10 Tm durante 30 segundos. Durante la preparación se aplica vacío para eliminar la humedad de la muestra y favorecer la sinterización del KBr. Dicha pastilla se coloca en el portamuestras del espectrómetro en la trayectoria del haz. Los experimentos se llevaron a cabo en atmósfera inerte de nitrógeno, aplicando 500 acumulaciones con una resolución de 4 cm⁻¹ en el rango de 4000-400 cm⁻¹. Los espectros se adquirieron en línea con el software Spectra Manager.

En el Capítulo 4 de esta Memoria de Tesis, se presentan los espectros de las muestras adquiridos mediante análisis infrarrojo ATR (*Attenuated Total Reflectance*) medido en un equipo modelo BRUKER Tensor 27. Esta técnica es una variante del análisis FTIR, la cual permite medir muestras altamente absorbentes y que no ofrecen buenos resultados por transmisión, aunque también es muy empleada dada su simplicidad para realizar el análisis. La Figura 3.13 muestra el fundamento del análisis ATR, en el cual el haz se hace incidir sobre un espejo móvil que permite modificar el ángulo de incidencia para orientar el haz hacia la muestra, que se sitúa en un portamuestras de cristal. Para favorecer el contacto entre el cristal y la muestra, se ejerce presión con un puntal de zafiro/diamante, de tal modo que la transmisión de energía hacia la muestra sea efectiva. El haz atenuado por la absorción de la muestra, sale del cristal y es recogido por un espejo que orienta el haz hacia el detector, donde se obtiene un interferograma a través de la transformada de Fourier. Las condiciones aplicadas para obtener los espectros de absorbancia fueron bajo atmósfera inerte de nitrógeno en la cámara de análisis, aplicando 256 escaneos con una resolución de 4cm⁻¹ en el rango de números de onda de 4000-350 cm⁻¹.

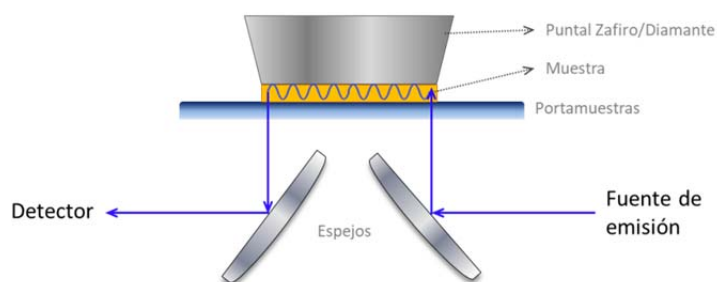


Figura 3.13. Fundamento de la técnica de análisis ATR

3.3.6. Análisis de propiedades ópticas

3.3.6.1. Espectroscopia de Reflectancia Difusa (UV-Vis)

Fundamento teórico

La Espectroscopia de UV-visible es una técnica de caracterización que aporta información sobre las propiedades ópticas y electrónicas del material. El fundamento de la técnica se basa en la absorción electromagnética de una muestra al incidir sobre ella un haz en el rango del espectro ultravioleta-visible, que abarca longitudes de onda desde 190 nm a 800 nm.

Para realizar este tipo de medidas, el equipo consta de una esfera integradora, cuyo interior es hueco y está recubierto de un material altamente reflectante que envía toda la luz reflejada hacia el detector. El análisis se realiza tomando como referencia una muestra de BaSO_4 , pues es un compuesto que no absorbe la luz, por lo que refleja el 100% del haz incidente. Los espectros se obtienen normalmente como reflectancia (%R) frente a la longitud de onda.

Cuando la técnica se aplica a sólidos depositados en finas capas, el análisis es sencillo ya que apenas existe dispersión de la luz. En cambio, el análisis de muestras en suspensión presenta mayor área expuesta a la radiación, dando lugar también a fenómenos de dispersión. La luz dispersada es cuantificada por el equipo de medida como radiación absorbida, lo cual es un artefacto instrumental dado que el equipo no puede discernir entre absorción y dispersión. Por ello la absorbancia del material se corrige según el modelo propuesto por Kubelka-Munk que toma en cuenta el factor S de dispersión de la luz, y que responde a la expresión [20]:

$$\frac{K}{S} = \frac{1-R_{\infty}}{2R_{\infty}} = F(R_{\infty}) \quad \text{Ecuación 3.12}$$

$$R_{\infty} = \frac{R_{\text{muestra}}}{R_{\text{referencia}}} \quad \text{Ecuación 3.13}$$

Aspectos analíticos

Esta técnica es de especial importancia en fotocátalisis dado que permite definir el rango del espectro en el que ocurren las transiciones electrónicas entre la banda de valencia y la banda de conducción. Aquellos fotones cuya energía es inferior al bandgap son reflejados, por lo que la mínima energía que es capaz de absorber el material es justamente el equivalente al ancho de la banda prohibida o Band gap. En general, la absorbancia del material se relaciona con la reflectancia a través de la expresión:

$$\alpha = -\ln R \quad \text{Ecuación 3.14}$$

La absorbancia también puede ser expresada según la Ecuación 3.15, en la que el exponente n indica el tipo de transición electrónica que tiene lugar en el material. Si las transiciones de banda son directas, n toma el valor 2, mientras que si son indirectas este factor es igual a $1/2$. En el caso de los fotocatalizadores basados en CdS tratados en esta Memoria de Tesis son semiconductores directos, por lo tanto el factor empleado es $n=2$.

$$\alpha = \frac{B \cdot (h\nu - BG)^n}{h\nu} \quad \text{Ecuación 3.15}$$

A partir del espectro UV-vis es posible calcular el band gap mediante la representación del factor $(\alpha \cdot h\nu)^2$ frente a $h\nu$, conocido como gráfico de Tauc. Dada la equivalencia que existe entre absorbancia y $F(R)$ (Ecuaciones 3.12 y 3.14) el gráfico de Tauc puede representarse empleando el factor $(F(R) \cdot h\nu)^2$ frente a $h\nu$ (Figura 3.14a).

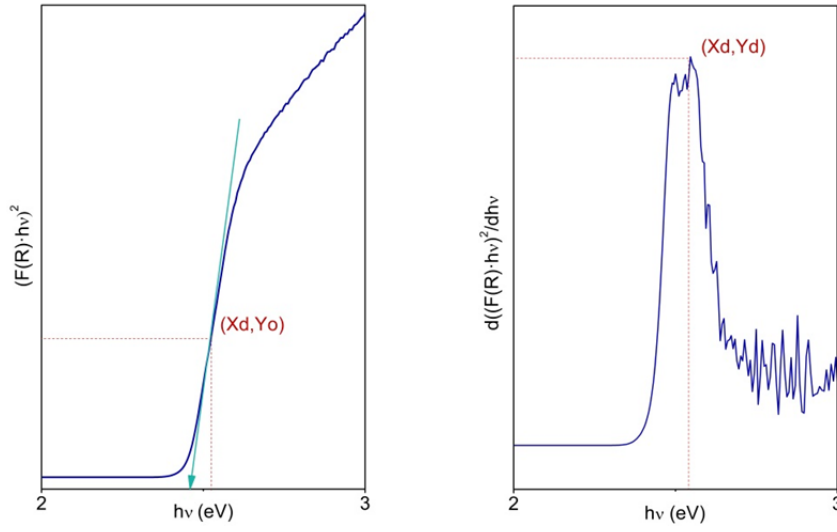


Figura 3.14. Fundamento de cálculo gráfico del ancho de banda prohibida por el método de Tauc

Esta representación muestra un tramo lineal que se corresponde con la transición electrónica desde la banda de valencia a la de conducción. La extrapolación de la línea tangente al punto de máxima pendiente hasta el corte con el eje de abscisas es el valor del band gap. Para ello es necesario derivar la expresión de Tauc (Figura 3.14b) para localizar el punto máximo (Xd, Yd). Estas coordenadas se corresponden con el punto de inflexión en el gráfico de Tauc, por lo que aplicando la ecuación 3.16 es posible determinar el band gap:

$$BG = \frac{(Yd \cdot Xd) - Yo}{Yd} \quad \text{Ecuación 3.16}$$

La espectroscopia UV-vis también es una herramienta útil para el análisis de materiales con baja cristalinidad, especialmente en presencia de agentes dopantes que generan nuevos estados electrónicos en las cercanías de la banda de valencia y que pueden entenderse como defectos del cristal ya que distorsionan la densidad de estados de energía del material. Esto provoca la aparición de colas en el espectro de absorción conocidas como Colas de Urbach [21]. La cuantificación de este efecto se realiza a través del parámetro Eu o Energía de Urbach, y que está descrito por la siguiente ecuación empírica:

$$\ln(F(R)) = A + \left(\frac{1}{Eu}\right) \cdot hv \quad \text{Ecuación 3.17}$$

Donde,

$F(R)$	Función de Kubelka-Munk
$h\nu$	Energía del fotón
E_u	Energía de Urbach (meV)

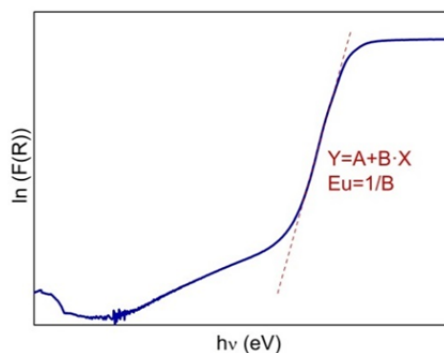


Figura 3.15. Representación del gráfico de Urbach para la determinación gráfica del parámetro E_u

La representación gráfica de la Ecuación 3.17 se presenta en la Figura 3.15, donde se puede observar que el ajuste del tramo lineal da lugar a una recta tipo $Y=A+B \cdot X$; por lo tanto, la energía de Urbach se obtiene calculando la inversa de la pendiente según la expresión:

$$E_u = \frac{1}{B} \quad \text{Ecuación 3.18}$$

Procedimiento experimental

Las muestras en polvo prensadas sobre un portamuestras se introducen en el espectrómetro modelo UV-Vis-NIR Varian Cary 5000 (Agilent Technologies) de doble haz y doble obturador sincronizados electrónicamente. Para las medidas en el intervalo de 200 a 400 nm se emplea una fuente de deuterio de 10 W, y de cuarzo halógeno de 30 W para longitudes de onda superiores a los 400 nm. Para el análisis de reflectancia difusa se emplea una esfera integradora que recoge la fracción de luz reflejada por la muestra y la redirige hacia el detector. El módulo de detección consiste en un fotomultiplicador y un detector PbS refrigerado para la región NIR. El rango de longitudes de onda en los análisis abarca el rango 200 a 2500 nm, empleando como referencia BaSO_4 . Los espectros obtenidos en unidades %R se transforman a unidades de absorción.

3.3.6.2. Espectroscopia de Fotoluminiscencia (PL)

Fundamento teórico

La fotoluminiscencia es un fenómeno físico que se produce al excitar un material con un haz de luz. Dicho material absorbe la energía fotónica, produciéndose transiciones electrónicas de los electrones de la banda de valencia hacia estados energéticos superiores. Los electrones que se encuentran en la banda de conducción, pueden minimizar su energía a través de diferentes vías de relajación al estado de fundamental.

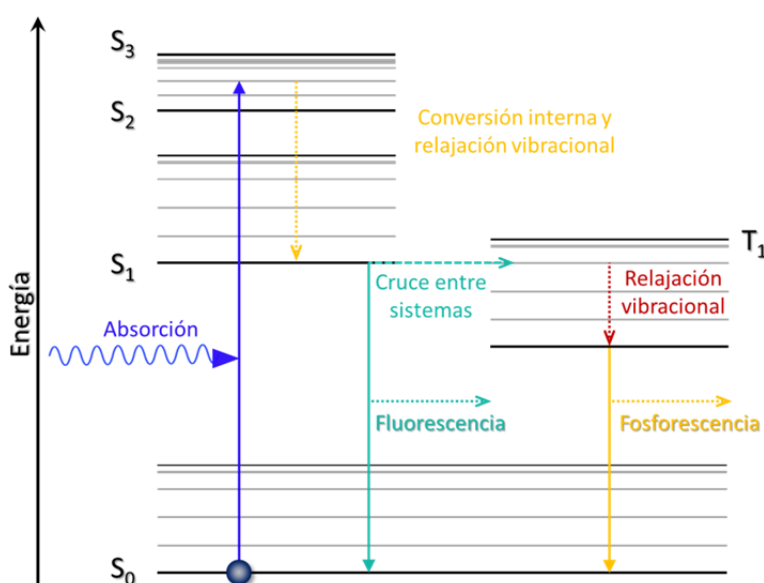


Figura 3. 16. Diagrama de Jablonski en el que se representa la absorción de luz y los fenómenos de emisión de luz por fluorescencia y fosforescencia

Según el diagrama de Jablonski (Figura 3. 16) [22], la relajación de cargas puede ocurrir mediante procesos radiativos, relajación vibracional o emisión de fotones mediante fenómenos de fluorescencia o fosforescencia. El fenómeno de fluorescencia tiene lugar cuando la transición electrónica se produce entre estados con la misma multiplicidad, es decir, entre estados singlete a singlete ($S_0 \rightarrow S_n$) o triplete a triplete ($T_0 \rightarrow T_n$), y además ocurren en un espacio temporal muy corto, del orden de 10^{-9} a 10^{-7} segundos. En cambio, el fenómeno de fosforescencia ocurre al producirse la transición entre estados con diferente multiplicidad ($S \rightarrow T$) y su tiempo de vida medio abarca el rango de los 10^{-2} segundos a 16 horas.

Por tanto, el interés de esta técnica en fotocátalisis radica en que permite evaluar los procesos de recombinación de cargas que pueden asociarse a defectos estructurales de diferente naturaleza [23,24].

Procedimiento experimental

Las medidas de fotoluminiscencia se han llevado a cabo en un espectrómetro de fluorescencia modelo Varian Cary Eclipse, aplicando el análisis en el rango de 400 a 800 nm. Las muestras en polvo se suspenden en agua Milli-Q en una concentración de 1mg/mL. Previamente a su análisis en el espectrómetro, se sonicen en un baño de ultrasonidos para homogeneizar y dispersar la muestra. El análisis se realizó a temperatura ambiente aplicando una longitud de onda de excitación de 375 nm, estableciendo el intervalo de adquisición de datos en 0.2 nm y una velocidad de escaneo de 100 nm/min. El tratamiento de los datos se realizó con el software Origin 7.0 aplicando la herramienta de deconvolución OPK. Este equipo se empleó para la medida de las muestras descritas en los capítulos 4 y 5.

El segundo equipo empleado fue un espectrómetro de fluorescencia modelo Perkin Elmer LS50B en el cual se llevaron a cabo las medidas de fluorescencia sobre las muestras en polvo depositadas sobre un portamuestras. Los análisis se realizaron a temperatura ambiente, aplicando una longitud de onda de excitación de 375 nm en el intervalo de emisión de 200 hasta 800 nm, con una velocidad de escaneo de 500 nm/min. Las muestras medias en este equipo son las que se incluyen en el Capítulo 6 sobre el estudio de la hibridación del óxido de grafeno con CdS modificado con Ag⁺. El tratamiento de datos se realizó mediante deconvolución de los espectros de fluorescencia con Origin 7.0.

3.3.7. Análisis térmico

3.3.7.1. Desorción a temperatura programada (DTP-MS)

Fundamento teórico

Los análisis de desorción térmica a temperatura programada (DTP) con seguimiento de los gases generados por espectrometría de masas (MS) se aplicaron para la determinación del grado de reducción de los óxidos de grafeno reducidos (rGO) descritos en el Capítulo 6.

El desprendimiento de gases en dichas muestras se cuantificó mediante espectrometría de masas, una técnica que se fundamenta en la generación de iones a partir de la muestra para su posterior separación en función de su relación masa/carga (m/z) para identificar y cuantificar dichos iones. Los elementos básicos del espectrómetro de masas son el sistema de introducción de muestra, la fuente de ionización, un analizador de masas que separa los iones mediante campos eléctricos o magnéticos y el detector de iones donde son contabilizados e identificados.

Procedimiento experimental:

El equipo de medida se calibró previamente empleando como patrón $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ para la determinación del área asociada a la desorción de CO_2 , aplicando una rampa de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ desde temperatura ambiente hasta $300\text{ }^\circ\text{C}$ bajo un flujo de Ar $50\text{ mL}/\text{min}$. Para llevar a cabo los análisis, la muestra en polvo se coloca en un reactor de cuarzo tipo “U” y se acopla al espectrómetro de masas cuadrupolar Balzer Prisma™ (QMS 200) bajo un flujo de $50\text{ mL}/\text{min}$ de Ar, en un rango de presión de $4 \cdot 10^{-7}\text{ mbar}$ y aplicando una rampa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ desde 50 a $890\text{ }^\circ\text{C}$. La señal del CO_2 ($M/z=44$) fue registrada en continuo para seguir los procesos de descomposición.

3.4. Medidas de actividad fotocatalítica

Las medidas de actividad fotocatalítica se llevaron a cabo en una instalación experimental diseñada a tal efecto, y cuyos elementos básicos se indican en la Figura 3.17.



Figura 3.17. Elementos básicos del sistema experimental para la reacción fotocatalítica de producción de hidrógeno

- Simulador solar constituido por una fuente de alimentación LSN150/2 y una lámpara de arco de Xe Ozone Free de 150W, de la casa comercial LOT Oriel GmbH & CO KG.
- Pie elevador que permite ajustar la distancia de la lámpara respecto al reactor.
- Reactor de vidrio Pyrex, con un diámetro de 8 cm y un volumen de 247 mL. Consta de dos aperturas, una de las cuales cuenta con una llave de alto vacío con émbolo de vidrio y juntas tóricas que permite aislar el reactor. La segunda apertura se emplea para la toma de muestra, para lo cual se cubre con un Septum de tipo Suba-Seal Septa de 8 mm, que mantiene la estanqueidad del reactor.
- Placa agitadora modelo IKA para mantener en suspensión el fotocatalizador durante la reacción.
- Controlador/indicador de flujo de gas para la etapa de inertización con Argon del reactor. El modelo utilizado es PID Eng&Tech, F-211CV-100-MGD-11-V, con un flujo máximo de 100 mL/min a 1.6 bar.
- Jeringa de gases de 5 mL modelo Hamilton Gastight ® 1005 SL 5 ml SYR (22/2"/2) para toma de muestra del reactor y su inyección en el cromatógrafo de gases.
- Cromatógrafo de gases GC 3400 Varian Star equipado con un detector TCD y un tamiz molecular de 5Å y Argon como gas portador. El equipo se emplea para la cuantificación de hidrógeno producido durante la reacción mediante la inyección de muestra con jeringa de gases.

3.4.1. Simulador solar: parámetros y ajuste

En la Figura 3.18 se puede observar el esquema constructivo del simulador, el cual consta de una lente condensadora que recoge el haz procedente de la lámpara de Xe. Esta lente colima el haz y también permite ajustar la distancia focal para modificar el tamaño del spot de salida de la lámpara, aumentando o disminuyendo su convergencia. Además, el sistema dispone de un reflector interior que recoge la radiación dispersa del haz y la orienta hacia la lente condensadora, lo que reduce las pérdidas en este tipo de lámparas.

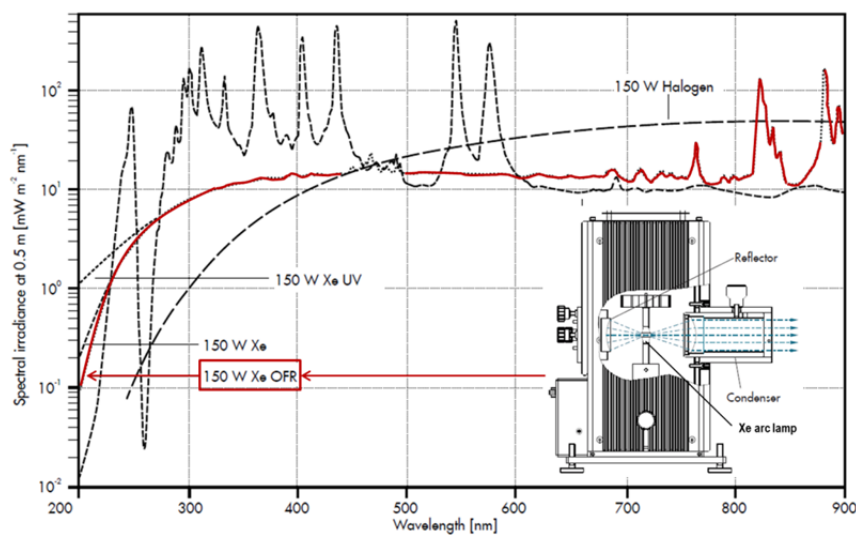


Figura 3.18. Espectros de las lámparas de arco de la casa comercial LOT Oriel GmbH & CO KG (marcada en rojo la lámpara de 150 W Xe OF) y esquema del simulador solar empleado.

En la Figura 3.18 se indica en color rojo espectro de emisión de fábrica del espectro emitido por la lámpara de Xenon empleada en esta memoria de tesis. Dicho espectro se corresponde con la irradiancia medida a una distancia focal de 0.5m. El control de irradiancia de la misma se realizó con un espectroradiómetro portátil modelo ILT 950 de la casa comercial LOT Oriel GmbH & CO KG controlado por el software SpectrIIight III v. 3.5. Con el fin de garantizar que la emisión de la lámpara se encuentra en un rango aceptable para su uso, se tomó periódicamente un registro del espectro para su comparativa con el espectro de referencia. Dicha referencia se obtuvo con la lámpara situada a una distancia de 26.5 cm del reactor, que es la distancia de

trabajo aplicada a lo largo de todo el trabajo de tesis. En la Tabla 3.3 se muestran los valores de referencia de la lámpara, así como su irradiancia total.

Tabla 3.3. Valores de referencia de la lámpara de 150W Xe OF obtenidos con el espectroradiómetro ILT 950 a una distancia focal de 26.5 cm

Región del espectro	λ (nm)	Irradiancia d=0.265 m (W/m ²)
UV-C	250-280	1.84
UV-B	280-320	14.0
UV-A	320-390	69.93
Visible	390-780	286.48
Infrarrojo	780-900	358.37
TOTAL	250-900	730.61

3.4.2. Protocolo de medidas de actividad fotocatalítica

En un procedimiento habitual para la medida de actividad fotocatalítica, se cargan en el reactor 0.050 gramos de fotocatalizador en polvo y se adicionan 150 mL de disolución acuosa de agente de sacrificio con una concentración 0.05 M Na₂S/ 0.02 M Na₂SO₃. El reactor cargado se coloca sobre la placa agitadora para mantener el fotocatalizador en suspensión durante todo el proceso. A continuación, con la válvula de vacío abierta, se conecta el reactor a la toma de Ar con una pinza rotulex, y se coloca un septum a la salida, de tal modo que el sistema quede cerrado a la atmósfera (Figura 3. 19). Para iniciar la inertización se establece en el caudalímetro el flujo de Ar, el cual sale del reactor a través del septum, en el que se inyecta una jeringa acoplada un tubo flexible que burbujea el gas en una probeta que contiene 10 mL de agua. Esto permite mantener constante la presión en el interior del reactor.

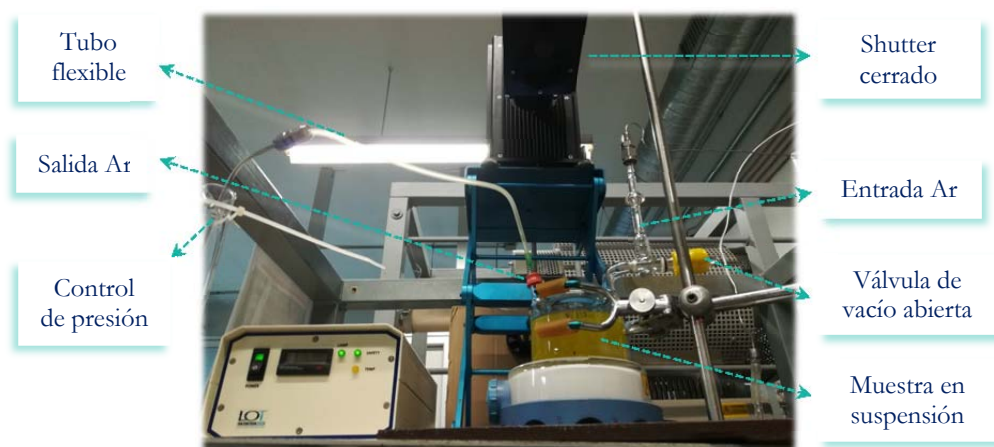


Figura 3. 19. *Instalación experimental durante la fase de inertización del reactor con el fotocatalizador en suspensión*

La inertización con Ar se mantiene durante 90 min manteniendo un caudal de 50 mL N/min, equivalente a 45 llenados del volumen libre del reactor. Treinta minutos antes de finalizar la inertización, se enciende la lámpara con el shutter cerrado para no irradiar el reactor. Esto permite estabilizar el flujo de fotones de la lámpara antes de comenzar la reacción. Una vez completados 90 minutos, se cierra el flujo de Ar en el caudalímetro, se cierra la válvula de vacío para aislar el reactor y se retira la aguja de salida colocada en el septum. En este instante se toma la primera muestra a tiempo cero del análisis ($t=0$) con una jeringa de gases Hamilton Gastight® 1005 SL 5 mL. Por motivos prácticos la muestra se diluye en Ar, de tal manera que a través de una toma habilitada para ello se toma 1 mL de Ar, y a continuación 0.5 mL de muestra a través del septum del reactor. El volumen total de 1.5 mL se inyecta en el cromatógrafo de gases para su análisis, y a continuación, se abre el shutter de la lámpara para irradiar el reactor. La lámpara y el reactor deben estar perfectamente alineados para que el flujo de fotones recibido por el reactor sea el máximo posible. La reacción transcurre a presión y temperatura ambiente durante 5 horas, tomando muestra cada hora para la cuantificación de hidrógeno producido mediante cromatografía de gases.

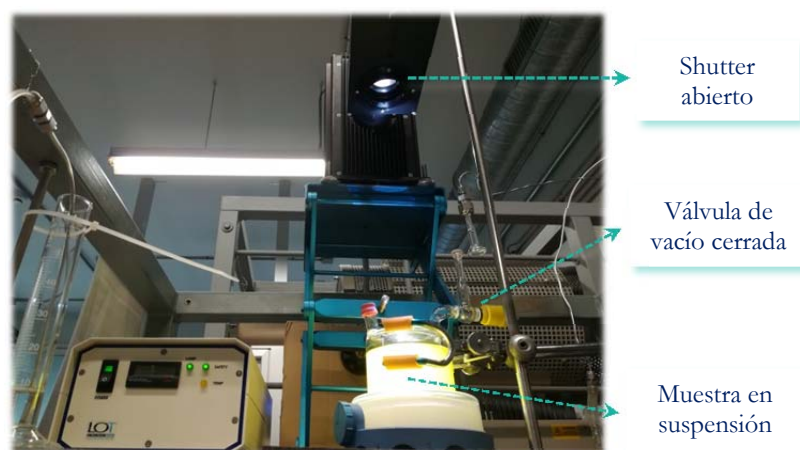


Figura 3.20. *Instalación experimental durante la fase de reacción con el fotocatalizador en suspensión irradiado por la lámpara*

El análisis cromatográfico se realizó con un equipo Varian Star GC 3400 que dispone de un tamiz molecular 5Å para el análisis de hidrógeno, oxígeno y nitrógeno. El equipo fue calibrado con una mezcla de gas H_2 -Ar, inyectando varias diluciones de dicha mezcla para obtener la relación matemática que existe entre el área cromatográfica y los micromoles de hidrógeno. La ecuación de calibrado resultante se ha aplicado para la cuantificación de hidrógeno producido en unidades de micromol. En esta Memoria de Tesis los resultados de fotoactividad se han expresado tanto en unidades de micromol como en unidades de producción normalizada por unidad de superficie ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$) con el fin de eliminar la contribución del área específica sobre parámetros como el tamaño de partícula.

La medida de fotoactividad de cada fotocatalizador se corresponde con un valor medio de varias medidas determinadas según la ecuación 3.19:

$$M = \frac{\sum \mu\text{mol } H_2 \text{ de cada experimento}}{n} \quad \text{Ecuación 3.19}$$

Los valores medios de fotoactividad se acompañan de los valores de desviación estándar (*SD, Standard Deviation*) determinados según la ecuación 3.20:

$$SD = \sqrt{S} \quad \text{Ecuación 3.20}$$

Donde S representa la varianza, calculada aplicando la expresión siguiente:

$$S = \frac{\sum error_i^2}{n-1} \quad \text{Ecuación 3.20}$$

Donde,

- n número de medidas de fotoactividad
- error diferencia entre los micromoles de hidrógeno obtenidos en cada experimento respecto del valor medio de las medidas.

Rendimiento cuántico aparente

El rendimiento cuántico es un parámetro que depende enormemente de variables como la fuente de luz empleada, el diseño del reactor y las condiciones experimentales aplicadas, por lo que la comparativa de las medidas de actividad obtenidas en sistemas experimentales diferentes ha de realizarse con cautela [25,26]. La ecuación 3.22 representa la expresión general para el cálculo del *rendimiento cuántico* (QY), la cual establece la relación que existe entre el número de moléculas de producto formado en relación al número de fotones absorbidos por el fotocatalizador [25].

$$QY(\%) = \frac{(Moles\ H_2) \cdot 2}{Moles\ de\ fotones\ absorbidos} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 3.22}$$

La estimación del rendimiento cuántico en el campo de la fotocatalisis heterogénea ha sido objeto de discusión debido a la complejidad que entraña la determinación de los fotones absorbidos por el fotocatalizador, dado que la luz incidente sufre además fenómenos de reflexión, transmisión y dispersión [26-28]. Diversos trabajos estiman que la fracción de fotones dispersados oscila entre el 15-76% de la luz incidente en función de diversas variables experimentales [28-30], por lo que el cálculo preciso del rendimiento cuántico implica un estudio específico de cada sistema experimental en base a protocolos estandarizados como el propuesto por Serpone *et al.* [25] o Brandi *et al.* [26] en los que se requieren sistemas de medida del flujo de fotones incidentes y dispersados para realizar una estimación real de los fotones absorbidos.

Dada la complejidad técnica para la determinación del rendimiento cuántico QY, se ha extendido el uso del término *rendimiento cuántico aparente* (*Apparent Quantum yield*,

en adelante AQY) que permite comparar los resultados de actividad obtenidos en fotocatalizadores con propiedades físicoquímicas similares, medidos en un mismo sistema experimental. Esta metodología de cálculo es la que se ha aplicado en la tesis doctoral, en la cual se asume que la radiación incidente sobre el reactor es aproximadamente igual a los fotones absorbidos, de tal modo que el rendimiento cuántico aparente puede describirse según la ecuación 3.23:

$$AQY(\%) = \frac{(Moles\ H_2) \cdot 2}{Moles\ de\ fotones\ incidentes} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 3.23}$$

El cálculo de los moles de fotones incidentes se realiza en base a la potencia total de luz (ΔW) que se irradia sobre la superficie del reactor (m^2), según la ecuación 3.24:

$$\Delta W = Irradiancia\ (W/m^2) \cdot \text{Área del reactor } (m^2) \quad \text{Ecuación 3.24}$$

Donde la irradiancia total de la lámpara (en unidades W/m^2) se determina a partir de la integración del espectro adquirido periódicamente según la metodología descrita en el apartado 3.4.1. La superficie del reactor expuesta a la irradiación es una sección circular de 7.5 cm de diámetro, y cuyo cálculo se indica en la ecuación 3.25:

$$\text{Área del reactor } (m^2) = \pi \cdot \left(\frac{Diámetro\ (m)}{2} \right)^2 \quad \text{Ecuación 3.25}$$

La potencia de la lámpara (ΔW) también puede expresarse según la ecuación siguiente:

$$\Delta W = n \cdot h \cdot \nu \quad \text{Ecuación 3.26}$$

Donde,

- n Número de fotones incidentes
- h Constante de Planck ($6.63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$)
- ν Frecuencia del fotón (s^{-1})

A su vez, la frecuencia de un fotón está definida por la expresión:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad \text{Ecuación 3.27}$$

Donde,

- c Velocidad de la luz en el vacío (m/s)
- λ Longitud de onda del fotón, expresado en metros.

Dado que la lámpara no emite un haz monocromático, se ha calculado ΔW por intervalos de longitud de onda, integrando la irradiancia en cada intervalo y asumiendo un valor medio de λ ($\bar{\lambda}$). Sustituyendo la ecuación 3.27 en la expresión 3.26 y reordenando los términos, se obtienen los fotones por segundo:

$$\frac{n}{1s} = \frac{\Delta W \cdot \bar{\lambda}}{h \cdot c} \quad \text{Ecuación 3.28}$$

Tomando en cuenta que las reacciones transcurren durante 5 horas, el número de fotones total irradiado por la lámpara se calcula según la ecuación:

$$n = \frac{\Delta W \cdot \bar{\lambda}}{h \cdot c} \cdot 5 \cdot 3600 \quad \text{Ecuación 3.29}$$

Finalmente se determinan los moles de fotones aplicando el número de Avogadro:

$$\text{Moles de fotones incidentes} = n / 6.022 \cdot 10^{23} \quad \text{Ecuación 3.30}$$

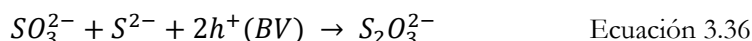
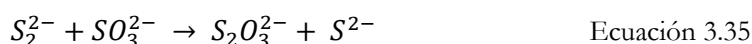
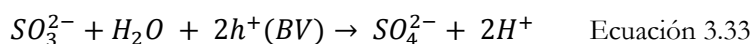
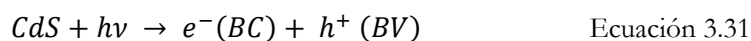
Conocidos los moles de hidrógeno producidos por el fotocatalizador y los moles de fotones incidentes, el rendimiento cuántico aparente (AQY%) se determina aplicando la ecuación 3.23.

Los resultados obtenidos aplicando este algoritmo de cálculo sirven como una herramienta comparativa entre las muestras descritas en esta tesis doctoral. Ha de tenerse en cuenta que los datos AQY(%) obtenidos son aproximaciones pues están subestimados respecto a la eficiencia real del sistema dado que el número de fotones absorbidos por el fotocatalizador es inferior al número de fotones irradiados sobre el reactor.

3.4.3. Reacciones implicadas en la fotoproducción de hidrógeno

Todos los fotocatalizadores presentados en esta Memoria de Tesis están basados en CdS, un material susceptible de sufrir fotocorrosión debido a que la oxidación de los iones S^{2-} que constituyen el CdS sufren la oxidación con mayor facilidad que el H_2O [31,32]. Para evitar la dilución del metal, es necesario emplear agentes de sacrificio que actúen como captadores de huecos (h^+), evitando así que se produzca la oxidación del S^{2-} . Se han estudiado múltiples alternativas en bibliografía para evitar

este fenómeno, como por ejemplo el empleo de metanol, etanol, o sales inorgánicas de tipo sulfuro o sulfito [33-35]. En este trabajo se ha empleado como agente de sacrificio una mezcla 0.05 M Na₂S/0.02 M Na₂SO₃ que tanto en estudios previos de nuestro grupo de investigación como en bibliografía [1,36] ha mostrado buenos resultados respecto a la integridad del CdS, manteniendo su estabilidad. El mecanismo de reacción para la producción e hidrógeno con CdS en presencia de estos agentes de sacrificio, puede describirse según las ecuaciones 3.31-3.36 [37]:



3.5. Referencias bibliográficas

- [1] Vaquero, F.; Navarro, R. M.; Fierro, J. L. G., Influence of the solvent on the structure, morphology and performance for H₂ evolution of CdS photocatalysts prepared by solvothermal method. *Applied Catalysis B: Environmental* 2017, 203, 753-767.
- [2] Pei, S.; Cheng, H.-M., The reduction of graphene oxide. *Carbon* 2012, 50 (9), 3210-3228.
- [3] Chua, C. K.; Pumera, M., Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. *Chemical Society reviews* 2014, 43 (1), 291-312
- [4] Acik, M.; Chabal, Y. J., A Review on Reducing Graphene Oxide for Band Gap Engineering. *Journal of Materials Science Research* 2012, 2 (1).
- [5] Hassan, H. M. A.; Abdelsayed, V.; Khder, A. E. R. S.; AbouZeid, K. M.; Turner, J.; El-Shall, M. S.; Al-Resayes, S. I.; El-Azhary, A. A., Microwave synthesis of graphene sheets supporting metal nanocrystals in aqueous and organic media. *Journal of Materials Chemistry* 2009, 19 (23), 3832.

- [6] Toh, S. Y.; Loh, K. S.; Kamarudin, S. K.; Daud, W. R. W., Graphene production via electrochemical reduction of graphene oxide: Synthesis and characterisation. *Chemical Engineering Journal* 2014, 251, 422-434
- [7] Fernández-Ruiz, R.; Ocon, P.; Montiel, M., First approximation to the analysis of Ru and Se in carbon nanoparticles as a new voltaic pile system by TXRF. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2009, 24 (6), 785.
- [8] Sing K. S. W., Everett D.H., Haul R.A. W., Moscou L., Pierotti R. A., Rouquérol J., Siemieniewska T., Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure & Applied Chemistry*, 57, 4, pp. 603-619, 1985
- [9] Matthias Thommes, Katsumi Kaneko, Alexander V. Neimark, James P. Olivier, Francisco Rodriguez-Reinoso, Jean Rouquerol and Kenneth S. W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 2015; 87(9-10): 1051–1069
- [10] Waseda Y., Matsubara E, Shinoda K, X-Ray diffraction crystallography: introduction, examples and solved problems, Springer Science & Business Media, 2011.
- [11] Khorsand Zak, A.; Abd. Majid, W. H.; Abrishami, M. E.; Yousefi, R., X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson–Hall and size–strain plot methods. *Solid State Sciences* 2011, 13 (1), 251-256.
- [12] Chandran, A.; George, K. C., Phase instability and defect induced evolution of optical properties in Cd rich-CdS nanoparticles. *Journal of Applied Physics* 2014, 115 (16), 164309
- [13] Mote VD, Purushotham Y, Dole B N, Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles, *Journal of theoretical and applied physics*, 2012, 6:6
- [14] Faraldos M, Goberna C, Técnicas de análisis y caracterización de materiales, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2002
- [15] Zhou, W., Wang Z.L., Scanning microscopy for nanotechnology: Techniques and applications, Springer, 2006, ISBN 10: 0-387-33325-8
- [16] Moulder J.F., Sittke W.F., Sobol P.E. and Bomben K.D.; Handbook of X-ray photoelectron microscopy, Perkin-Elmer corporation, 1992
- [17] Kim, G. H.; Kim, H. B.; Walker, B.; Choi, H.; Yang, C.; Park, J.; Kim, J. Y., Effects of ionic liquid molecules in hybrid PbS quantum dot-organic solar cells. *ACS applied materials & interfaces* 2013, 5 (5), 1757-60.

- [18] Dimitriev, O.; Fahlman, M.; Braun, S., Energy level alignment at the interface of cadmium sulphide single crystal and phthalocyanines: The role of the crystal surface states. *Materials Chemistry and Physics* 2018, 205, 102-112.
- [19] Coates J., Interpretation of infrared spectra, a practical approach, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, pp. 10815-10837, R.A. Meyers (ed.), John Wiley & Sons Ltd.
- [20] Escobedo Morales A., Sánchez Mora E., Pal U., Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures, *Revista Mexicana de Física S*, 53 (5), 18-22
- [21] Haj Lakhdar, M.; Larbi, T.; Ouni, B.; Amlouk, M., Optical and structural investigations on Sb₂S₂O new kermesite alloy for optoelectronic applications. *Journal of Alloys and Compounds* 2013, 579, 198-204.
- [22] Singh J., Optical properties of condensed matter, ISBN-10 0-470-02192-6, John Wiley & Sons Ltd.
- [23] Liqiang, J.; Yichun, Q.; Baiqi, W.; Shudan, L.; Baojiang, J.; Libin, Y.; Wei, F.; Honggang, F.; Jiazhong, S., Review of photoluminescence performance of nano-sized semiconductor materials and its relationships with photocatalytic activity. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2006, 90 (12), 1773-1787.
- [24] Huang, L.; Yang, J.; Wang, X.; Han, J.; Han, H.; Li, C., Effects of surface modification on photocatalytic activity of CdS nanocrystals studied by photoluminescence spectroscopy. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 2013, 15 (2), 553-60.
- [25] Serpone N. and Salinaro A., Terminology, relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis. part I: suggested protocol (Technical Report), *Pure & Applied Chemistry*, 71 (1999) 2, 303-320
- [26] Brandi R. J., Citroni M. A., Alfano O. M and Cassano A. E., Absolute quantum yields in photocatalytic slurry reactors, *Chemical Engineering Science*, 58 (2003) 979-985
- [27] Serpone N., Relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 104 (1997) 1-12
- [28] Kisch H., On the problem of comparing rates or apparent quantum yields in heterogeneous photocatalysis, *Angewandte Chemie International Edition*, 49 (2010), 9588-9589
- [29] Schiavello M., Augugliaro V. and Palmisano L., An experimental method for the determination of the photon flow reflected and absorbed by aqueous dispersions containing polycrystalline solids in heterogeneous photocatalysis, *Journal of Catalysis* 127 (1991) 1, 332-341

- [30] Serpone N., Terzian R., Lawless D., Kennepohl P. and Sauvé G., On the usage of turnover numbers and quantum yields in heterogeneous photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 73 (1993) 11-16
- [31] Ellis, A.B., Kaiser, S.W., Bolts, J.M., and Wrighton, M.S., Study of n-type semiconducting cadmium chalcogenide-based photoelectrochemical cells employing polychalcogenide electrolytes, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 2839 (1977).
- [32] Kudo, A.; Miseki, Y., Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chemical Society reviews* 2009, 38 (1), 253-78.
- [33] Wang, M.; Shen, S.; Li, L.; Tang, Z.; Yang, J., Effects of sacrificial reagents on photocatalytic hydrogen evolution over different photocatalysts. *Journal of Materials Science* 2017, 52 (9), 5155-5164.
- [34] Tan, T.; Beydoun, D.; Amal, R., Effects of organic hole scavengers on the photocatalytic reduction of selenium anions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2003, 159 (3), 273-280.
- [35] Shangguan W., Yoshida A., Photocatalytic hydrogen evolution from water on nanocomposites incorporating cadmium sulfide into the interlayer, *Journal of Physical Chemistry B*, 16 (2002), 12227-12230
- [36] Chen, R.; Li, K.; Zhu, X.-S.; Xie, S.-L.; Dong, L.-Z.; Li, S.-L.; Lan, Y.-Q., In situ synthesis of porous ZnO-embedded Zn_{1-x}Cd_xS/CdS heterostructures for enhanced photocatalytic activity. *CrystEngComm* 2016, 18 (8), 1446-1452.
- [37] Reber, J.F., and Meier, K., Photochemical production of hydrogen with zinc sulphide suspensions, *Journal of Physical Chemistry*, 88 (1984), 5903-5913

CHAPTER 4



Effect of addition of In, Ga, Ag-In and Ag-Ga
over the structure and photoactivity of CdS
prepared by solvothermal method

Chapter 4

Effect of addition of In, Ga, Ag-In and Ag-Ga over the structure and photoactivity of CdS prepared by solvothermal method

4.1. Introduction.....	134
4.2. Experimental	136
4.2.1. Solvothermal synthesis of CdS-M (M= In, Ga, AgIn, AgGa) ..	136
4.3. Results	137
4.3.1. Physicochemical characterization	137
4.3.1.1. Chemical and textural analyses.....	137
4.3.1.2. Powder X-Ray Diffraction.....	140
4.3.1.3. Attenuated total reflection-FTIR spectroscopy (ATR-FTIR).....	144
4.3.1.4. Raman spectroscopy	145
4.3.1.5. High resolution Transmission Electron microscopy (HR-TEM)	147
4.3.1.6. X-ray photoelectron spectroscopy	151
4.3.1.7. UV-vis spectroscopy.....	153
4.3.1.8. Ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS).....	156
4.3.1.9. Photoluminescence	158
4.3.2. Photoactivity tests	160
4.4. Discussion	161
4.5. Conclusions	165
4.6. References.....	166

4

Effect of addition of In, Ga, Ag-In and Ag-Ga over the structure and photoactivity of CdS prepared by solvothermal method

4.1. Introduction

As it was indicated in the Introduction chapter, the CdS offers the possibility to tune its electronic band structure to improve its efficiency for the absorption and use of solar light. Such modification may be achieved through the doping with transition metals [1] or through the formation of solid solutions [2]. The replacement of Cd^{2+} ions in the crystal lattice of CdS with other metal ions is a versatile strategy for the modification of its electronic band structure. This modification can create intermediate energy states that enhance the absorption in the visible range and/or modify the energy potential for the water-oxidation/reduction processes, changing the electronic properties or improving the chemical stability by injecting the holes into the formed acceptor energy levels thereby reducing photocorrosion. The doping of the CdS with transition metal cations has been the object of many studies where the cations are introduced in its crystal lattice by chemical vapor deposition, sol-gel, co-precipitation or plasma implantation. Usually the metal doping in CdS is performed by replacement of the Cd^{2+} ions, substitutionally or interstitially, with transition ions e.g.

Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , with charge and ionic radii similar to Cd^{2+} (0.85 Å). Enhanced photoactivity and stability of Mn-, Cu-, Ni- and Zn-doped CdS for hydrogen production under visible-light has been extensively documented in the literature showing the effectiveness of this process in improving the efficiency in the doped photocatalysts [5]-[8].

Metal doping of CdS with aliovalent ions, such as In^{3+} and Ga^{3+} , has also been proposed as strategy to improve its photoactivity, taking into account the possibility offered by these cations to tune the band structure of CdS in order to improve the efficiency for the absorption of solar light [9]-[12]. The modification of the photoactivity of CdS with these metal ions has been poorly studied, and its effect on the structure and photoactivity of CdS remains unclear [13]. Yang *et al.* reported the successful preparation of interstitial Ga-doped CdS which showed an enhancement in photoactivity attributed to the narrowing in the band gap derived from the widening in the valence band [14]. Sasikala *et al.* reported the enhanced activity of the In-doped CdS photocatalyst due to the increased lifetime of the charge carriers and the improved optical absorption of this system [13]. In spite of the enhancement associated with the replacement of the Cd^{2+} ions with M^{3+} ions, the replacement can also cause charge imbalance and vacancies that may negatively affect the photoactivity of the substituted CdS. In order to avoid the drawbacks associated with the individual aliovalent substitution, the co-substitution of M^+ and M^{3+} ions was also proposed as strategy for altering the electronic band structure of CdS because the insertion of both aliovalent cations results in the balancing of charge minimizing vacancies [15][16]. The co-substitution of M^{3+} ions with Ag^+ into CdS could be of special interest taking into account the possible formation of solid solutions between AgMS_2 and CdS with wurtzite structure that facilitates the insertion of both cations in the CdS lattice [17]-[19]. In addition, it is reported the enhancement in the life-time of carriers in Ag-doped CdS associated with the surface plasmon resonance (SPR) which act as photosensitizers to improve the light absorption of CdS.

Nevertheless, the above mentioned doping strategies must be combined with the control of the synthesis of CdS to adjust its crystallinity, size and morphology at the nanometric scale because these characteristics have a strong influence on the photoactivity. As it was detailed in the Introduction chapter, the synthesis of one-

dimensional (1D) CdS nanorods favours the confinement effects associated with their high surface to volume ratio, leading to a better charge carrier separation. The solvothermal method using ethylenediamine (EDA) as solvent is the most used methodology because it favours the preferential growth of CdS in one direction by means of the controlled coordination of EDA with the Cd^{2+} ions.

In line with the above, the present chapter was undertaken with the aim to study the modification of the photocatalytic properties of CdS by means of the mono-substitution of Cd with In^{3+} and Ga^{3+} and the co-substitution with Ag^+ - Ga^{3+} and Ag^+ - In^{3+} . The strategy of the modification of the CdS with aliovalent cations was combined with the control of the nanosynthesis of the CdS by solvothermal preparation which enables the synthesis of one-dimensional crystalline structures of CdS.

4.2. Experimental

4.2.1. Solvothermal synthesis of CdS-M (M= In, Ga, AgIn, AgGa)

The two CdS-M series corresponding to the mono-substitution of CdS with In^{3+} and Ga^{3+} and the co-substitution with Ag^+ - Ga^{3+} and Ag^+ - In^{3+} were prepared according to the stoichiometry $\text{M}_{0.05}\text{-Cd}_{0.95}\text{S}$ (M= In^{3+} , Ga^{3+}) and $\text{Ag}_{0.05}\text{M}_{0.05}\text{-Cd}_{0.9}\text{S}$ (M= In^{3+} , Ga^{3+}). Cadmium chloride (CdCl_2), silver acetate ($\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COO})$), indium acetate ($\text{In}(\text{CH}_3\text{COO})_3$), gallium chloride (GaCl_3) and elemental sulphur (S) were used as precursors in the solvothermal synthesis of the CdS-M photocatalysts. The synthesis of CdS-M [7-9] requires the use of a Teflon-lined stainless steel autoclave filled with ethylenediamine (EDA) to 80 % of its capacity with metallic salts in a Cd/M (M= In, Ga) molar ratio 1/0.05. In order to promote the complete precipitation of the sulphides, an excess of elemental sulphur was added in a Cd/S molar ratio equal to 1/3. The autoclave was heated at 120 °C for 12 h and then cooled to room temperature. The solids obtained were washed with distilled water and ethanol and collected by centrifugation. Finally the solids were dried under vacuum at 70 °C for 2 h. Table 4.1 summarizes the samples of the two CdS-M series according to the aliovalent cation used, following the nomenclature CdS-M (M=In, Ga, AgIn and

AgGa). A non-substituted CdS reference sample was also synthesized for comparative purposes using the solvothermal methodology.

Table 4.1. *Nomenclature of CdS-M photocatalysts (M= In, Ga, AgIn and AgGa) prepared by solvothermal methodology*

Nomenclature	Substituting ion
CdS	-
CdS-In	In ³⁺
CdS-Ga	Ga ³⁺
CdS-AgIn	Ag ⁺ / In ³⁺
CdS-AgGa	Ag ⁺ / Ga ³⁺

4.3. Results

4.3.1. Physicochemical characterization

4.3.1.1. Chemical and textural analyses

Table 4.2 shows the chemical composition of the CdS-M photocatalysts analysed by TXRF. The concentration of In or Ga in the mono-substituted CdS-M samples was, in both cases, lower than their nominal values which implies some losses during the synthesis. In the case of co-substituted samples, the concentration of Ag decreased considerably with respect to the nominal value, while the concentration of In and Ga maintain the low values already observed on the mono-substituted counterparts. The atomic (Cd+M)/S ratio was similar in all CdS-M photocatalysts and was not substantially modified with respect to the value observed in the un-modified CdS reference.

Table 4.2. Chemical composition of CdS-M photocatalysts determined by TXRF analyses

	at. %					(Cd+M)/S
	Cd	S	Ag	In	Ga	at. ratio
CdS	47.4	52.6	-	-	-	0.90
CdS-In	45.5	52.9	-	1.6	-	0.89
CdS-Ga	46.1	52.4	-	-	1.5	0.91
CdS-AgIn	44.1	53.2	0.8	1.9	-	0.88
CdS-AgGa	46.0	52.4	0.4	-	1.2	0.91

The N₂ adsorption-desorption isotherms and the corresponding pore distribution of CdS-M photocatalysts are shown in Figure 4.1a and 4.1b respectively. The isotherms of all the CdS-M samples (Figure 4.1a) are of type IV, which is typical of mesoporous materials, with hysteresis loops of type H3 associated with aggregates of platelet like particles forming slit-like pores. The pore sizes of the CdS-M samples (Figure 4.1b) show a wide distribution with some differences in the pore diameter maximum (from 15 nm in the case of the CdS-In to 35 nm in the case of the CdS-AgIn sample).

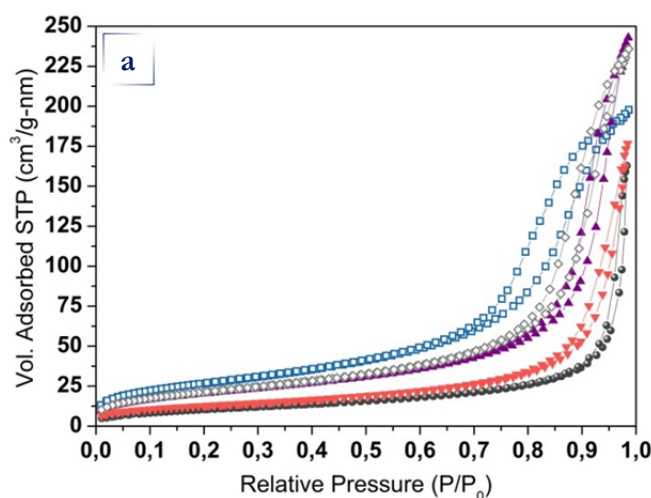


Figure 4.1. N₂ adsorption-desorption isotherms (a) and pore-size distribution curves (b) of CdS-M photocatalysts: (□) CdS-In, (◇) CdS-Ga, (▲) CdS-AgIn, (▼) CdS-AgGa and (●) CdS reference

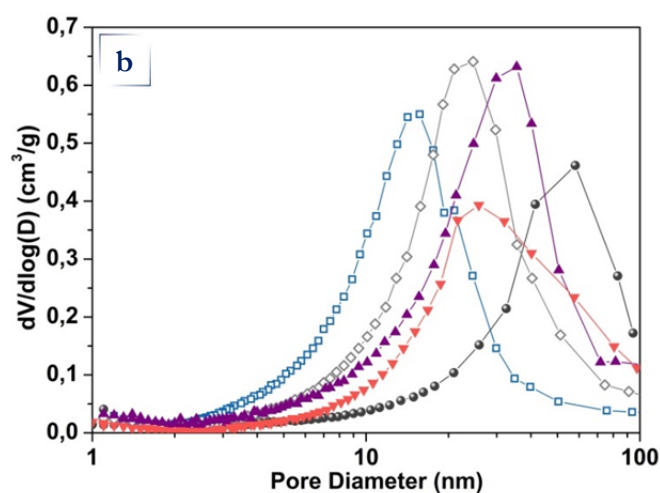


Figure 4.1. (Cont.) N_2 adsorption-desorption isotherms (a) and pore-size distribution curves (b) of CdS-M photocatalysts: (□) CdS-In, (◇) CdS-Ga, (▲) CdS-AgIn, (▼) CdS-AgGa and (●) CdS reference

All CdS-M photocatalysts showed a lower pore size than that observed on the un-substituted CdS reference sample. The changes in the pore distribution of the CdS-M photocatalysts are derived from the differences in the degree of aggregation of the primary CdS-M particles because these particles do not develop microporosity (Figure 4.1a). The textural data, BET surface area and pore size, of the CdS-M photocatalysts determined from the N_2 adsorption-desorption isotherms are shown in Table 4.3. The results in this table show that the specific surface area of the CdS was substantially modified when Ag^+ , In^{3+} and Ga^{3+} were added. The In- and Ga-CdS samples showed a significant increase in their surface areas with respect to the CdS reference sample. On the contrary, the surface areas of the co-substituted photocatalysts decreased considerably with respect to the mono-substituted In- and Ga- counterparts. This indicates the impact of the presence of Ag in the drop of the porous structure observed in the co-substituted CdS-M samples.

Table 4.3. BET specific surface area and average pore diameter of CdS-M photocatalysts determined from N₂ isotherms

	BET	Average Pore Diameter
	m ² /g	nm
CdS	47.4	58
CdS-In	45.5	15
CdS-Ga	46.1	25
CdS-AgIn	44.1	35
CdS-AgGa	46.0	26

4.3.1.2. Powder X-Ray Diffraction

Figure 4.2 shows the X-ray diffraction patterns of the CdS-M photocatalysts and Table 4.4 summarizes the quantification of the relative intensities of the CdS diffraction peaks and the calculation of the domain size of the CdS crystallites by applying the Debye-Scherrer equation.

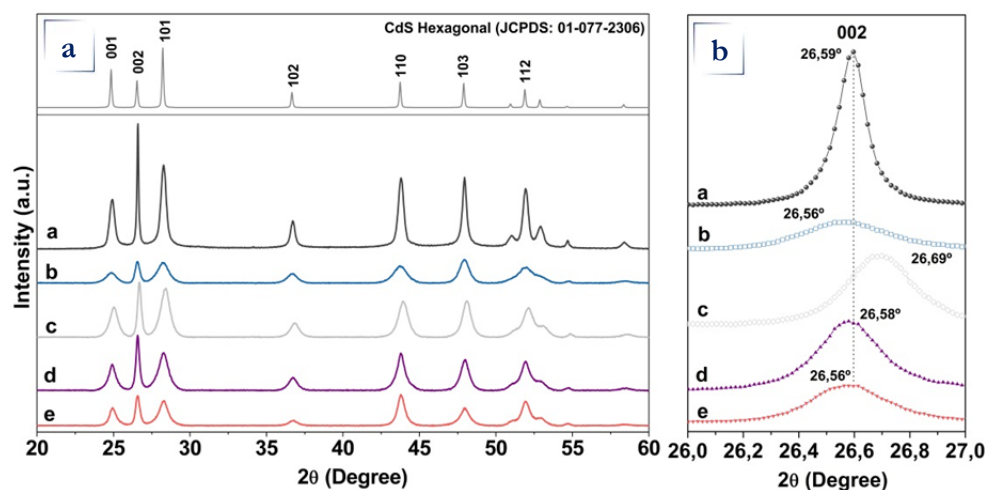


Figure 4.2. XRD patterns of CdS-M photocatalysts: (a) CdS reference, (b) CdS-In, (c) CdS-Ga, (d) CdS-AgIn and (e) CdS-AgGa

The XRD diffraction patterns of all CdS-M photocatalysts (Figure 4.2) are consistent with the reflections corresponding to the crystalline hexagonal phase of CdS (JCPDS: 01-077-2306). The relative (001)/(002) peak intensities observed in all profiles are low (Table 4.4) which indicated a preferential growth along the $\langle 002 \rangle$ direction which is characteristic of the presence of one-dimensional (1D) CdS nanostructures. The XRD profiles show that the addition of In- and Ga- cations to CdS caused slight modifications to the structure and crystallite domain size with respect to the non-substituted CdS reference. The CdS-In and CdS-Ga photocatalysts show a pronounced decrease in both the intensity and the broadening of the (001) and (101) diffraction peaks of the CdS phase, which is evidence of a lower development and size of the 1D nanostructures of CdS (90.9 nm for the CdS reference, 35.3 nm for CdS-In, and 42.4 for CdS-Ga, Table 4.4). In the CdS-In sample the diffraction peaks of the CdS phase show a small shift which could indicate the replacement of the Cd^{2+} by the In^{3+} ions. The similar radii of the In^{3+} and Cd^{2+} ions explain the minimal disturbance in the CdS crystal lattice in the case of their mutual substitution. Diffraction peaks corresponding to either the In_2S_3 or CdIn_2S_4 phases were not observed in the XRD profile of the CdS-In which indicates low segregation of In and also supports the insertion of the In^{3+} ions into the CdS phase. The diffraction peaks corresponding to the CdS phase in the CdS-Ga photocatalyst show a clear shift in their position to higher angles. This is indicative of the substitution of Cd^{2+} by Ga^{3+} into the CdS lattice taking into account the low ionic size of the Ga^{3+} ions (0.062 nm) respect to that of Cd^{2+} (0.095 nm). Diffraction peaks corresponding to segregated Ga^0 or Ga_2S_3 phases were not observed in the XRD profile of this CdS-Ga sample which also corroborates the insertion of Ga^{3+} ions into the CdS phase. The insertion of Ga^{3+} observed in this sample contrasts with the study performed by Yang *et al.* [14] who observed increase in the lattice plane distances of CdS with the interstitial doping of Ga^{3+} . The differences could be related to the different concentration of Ga used in both studies because it is known that at a low $[\text{Ga}]/[\text{Cd}]$ ratio, the Ga^{3+} ions replace the Cd^{2+} substitutionally while for a high $[\text{Ga}]/[\text{Cd}]$ ratio the Ga^{3+} ions enter into the lattice both substitutionally and interstitially which causes an increase in the lattice distances.

The XRD profile of the co-substituted CdS-AgIn photocatalyst was close to that observed in the CdS-In counterpart, showing a low intensity and broadening of the

diffraction peaks, but with some improvement in the development and crystallite size of the hexagonal structure of CdS with respect to the CdS-In sample. The diffraction profile of this CdS-AgIn sample does not show any other diffraction peaks indicating the absence of segregated phases. The analysis of the position of the diffraction peaks of the CdS phase in the CdS-AgIn photocatalyst indicates a slight upshifting with respect to the CdS-In counterpart which means a small decrease in its lattice. This could be associated with the co-substitution of the Ag^+ and In^{3+} ions into the CdS phase. The known formation of solid solutions between AgInS_2 and metal sulphides with wurtzite structure [18] could facilitate the co-substitution of the Ag and In ions into the CdS structure. Similarly, the XRD profile of the CdS-AgGa sample shows small diffraction peaks of CdS pointing to the low development of the hexagonal phase with respect to the mono-substituted Ga- counterpart. The CdS-AgGa sample does not show any shifting in the diffraction peaks previously observed in the CdS-Ga. This may be caused by the co-insertion of the Ag^+ ions which compensate the lattice contraction previously observed with the insertion of the Ga^{3+} in the CdS structure. As indicated for the CdS-AgIn sample, the co-substitution of Ag^+ and Ga^{3+} could be possible in view of the solid solution range of AgGaS_2 into metal sulphides with wurtzite structure [17]. The absence of the segregated species in the XRD profile of the CdS-AgGa photocatalyst also supports the co-insertion of Ag^+ and Ga^{3+} into the CdS structure.

The microstrain of all CdS-M samples (Table 4.4) has been calculated through the slope of the Williamson-Hall plot linear fit (Figure 4.3). The negative slopes summarized in Table 4.4 are indicative of the strains associated to the compression of the CdS nanostructures caused by the insertion of the aliovalent cations on the lattice. The mono-substituted CdS-In and CdS-Ga samples show a compressive strain slightly higher than that observed in the CdS-reference. The compressive strain in the CdS-Ga sample is in line with the macro-strain derived from the substitution of the Cd^{2+} ions by Ga^{3+} ions of a lower size expressed by a shift in its XRD peak positions.

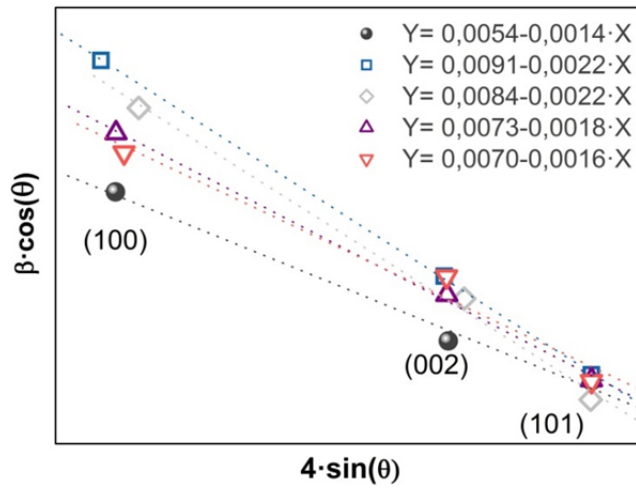


Figure 4.3. Williamson-Hall Plot linear fit for the XRD profiles of the CdS-M photocatalysts: (□) CdS-In; (◇) CdS-Ga; (△) CdS-AgIn; (▽) CdS-AgGa and (●) CdS (reference)

Table 4.4. Crystalline data of the CdS hexagonal phase in the CdS-M photocatalysts determined from XRD

	Dp (002)	Relative Intensities	Microstrain
	nm	$I_{(100)/(002)}$	ϵ
CdS	90.9	0.43	-0.0014
CdS-In	35.3	0.49	-0.0022
CdS-Ga	42.4	0.55	-0.0022
CdS-AgIn	42.6	0.47	-0.0018
CdS-AgGa	35.3	0.60	-0.0016

The compressive strain observed in the case of the CdS-In sample contrasts with the small downshift observed in its XRD pattern (Figure 4.2). This fact indicates the existence of non-uniform microstrains in the crystallites of CdS-In which produce a broad peak without significant macro-strain as derived from the similar position of the XRD peak [20]. The microstrain values in the co-substituted CdS-AgIn and CdS-AgGa are lower than in the case of the mono-substituted counterparts. This fact is a consequence of the presence of the balancing cation Ag^+ which equilibrates the lattice stress observed in the mono-substituted counterparts.

4.3.1.3. Attenuated total reflection-FTIR spectroscopy (ATR-FTIR)

The study of the chemical surface composition of the CdS-M samples was assessed by ATR-FTIR spectroscopy and the assignation of the vibrational bands is depicted in Figure 4.4.

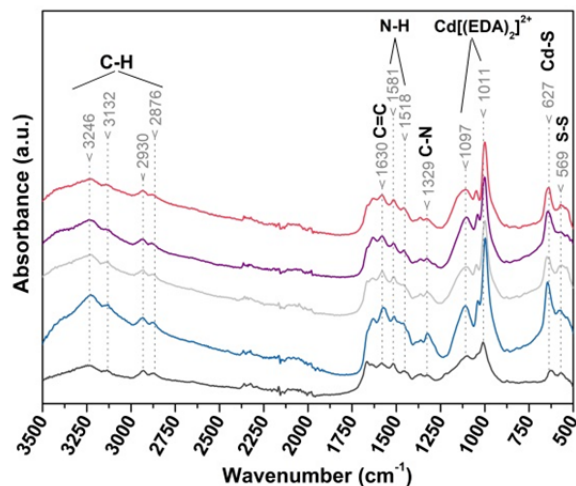


Figure 4.4. ATR- FTIR spectra of the CdS-M photocatalysts (a) CdS reference; (b) CdS-In; (c) CdS-Ga; (d) CdS-AgIn and (e) CdS-AgGa

The ATR-FTIR spectra of all samples show a band centred at 627 cm^{-1} assigned to Cd-S bonds. The band at 569 cm^{-1} is associated to the stretching vibration of S-S bonds due to the presence of polysulphides [21][22]. As it is shown in Figure 4.4, most of the bands of the FTIR spectra are related with the presence of ethylenediamine coordinated on the CdS surface [23]. The bands located at 1011 and 1097 cm^{-1} corresponds to the presence of the complex $\text{Cd}[(\text{EDA})_2]^{2+}$ while the bands at 1329 , 1518 and 1581 cm^{-1} are attributed to vibration modes of C-N, N-H and C=C bonds of ethylenediamine and the bands at 3246 , 3132 , 2930 and 2876 cm^{-1} correspond to the vibration of C-H bonds of ethylenediamine.

4.3.1.4. Raman spectroscopy

The properties of CdS-M photocatalysts were analysed by Raman spectroscopy (Figure 4.5, Table 4.5) at room temperature and using an excitation wavelength set at 532 nm.

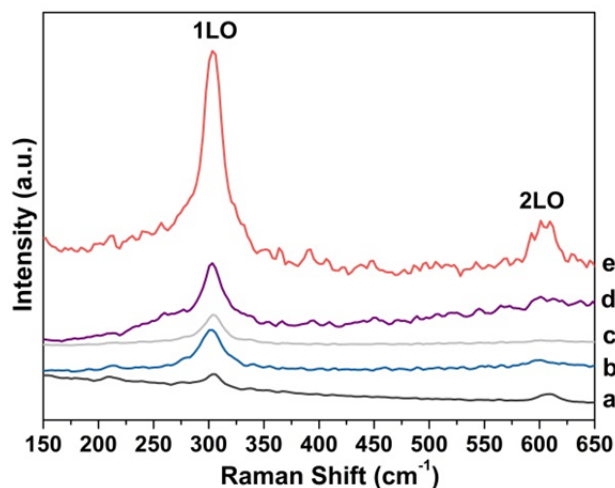


Figure 4.5. Raman spectra of CdS-M photocatalysts: (a) CdS reference; (b) CdS-In; (c) CdS-Ga; (d) CdS-AgIn and (e) CdS-AgGa

The CdS reference (Figure 4.5a) shows the fundamental longitudinal optical phonon mode (LO) of the hexagonal phase at 302 cm^{-1} and the first-order overtone (2LO) at 607 cm^{-1} [24]. These two spectroscopic bands were also observed in the Raman spectra of the CdS-M photocatalysts but with significant changes depending on the type of the substituting ion. Slight shifts have been observed in the Raman bands ascribed to the 1LO and 2LO modes of CdS-M samples and more pronounced changes were clearly observed in their relative intensities (Figure 4.5).

Table 4.5. Raman data of the CdS-M photocatalysts

	λ (1(LO)) ¹	λ (2(LO)) ¹	$I_{2(LO)}/I_{1(LO)}$ ¹	Width ² (nm)
CdS	302.8 ± 0.3	607.3 ± 0.2	0.59	20
CdS-In	303.1 ± 0.9	607.1 ± 1.2	0.09	6
CdS-Ga	304.6 ± 0.3	610.8 ± 1.7	0.06	7
CdS-AgIn	303.7 ± 0.5	607.3 ± 1.9	0.22	5.8
CdS-AgGa	305.2 ± 0.9	608.4 ± 2.2	0.17	8.5

¹ Average Raman intensity values obtained from 5 Raman spectra from each sample using the 532 nm laser source

² Values taken from TEM images (see next paragraph)

The Raman spectra of the CdS-M samples indicate a lower $I_{2(L.O)}/I_{1(L.O)}$ ratio when compared to CdS reference showing a decreasing tendency as the average diameter of the nanorods of CdS decreases (see next HR-TEM section). This type of observation has been reported in the literature and is attributed to a decrease in the strength of the electron-phonon interaction occurring in nanosized CdS, to which the $I_{2(L.O)}/I_{1(L.O)}$ ratio is very sensitive [24][27]. However, there is a deviation in this behaviour for the co-substituted CdS-AgGa and CdS-AgIn samples. These differences can arise due to the presence of residual metallic Ag in these samples [28]-[31]. Both samples show a rise in the intensity of the 1(L.O) band associated to the presence of metallic Ag nanoparticles whose electronic field interferes with the laser excitation, creating a strongly concentrated local field as consequence of the plasmon excitation on these particles. As will be discussed below, this hypothesis is supported by the XPS results that indicate the presence of metallic Ag at the surfaces of the CdS-AgIn and CdS-AgGa samples.

The Raman spectra of CdS-M photocatalysts were recorded in resonant conditions and therefore the bands due to the ethylenediamine bound on the surface, previously observed by ATR (Figure 4.4), can be obscured by the intense Raman bands of the CdS. Therefore the Raman mappings over the surfaces of the CdS-M samples have been collected, and the Raman band located at 1459 cm^{-1} which is ascribed to bending of the CH_2 of ethylenediamine, was monitored as the diagnosis band (Figure 4.6). In this Raman mapping, the band at 305 cm^{-1} due to the 1LO fundamental mode was used to monitor the CdS surface. The Raman maps were collected using 22500 spectra by raster-scanning the laser beam over a surface area of $150 \times 150\text{ }\mu\text{m}$. The integration of the absolute area of the bands at 1495 cm^{-1} (ethylenediamine) and 305 cm^{-1} (CdS) were used to establish the colour intensity and create the Raman images shown in Figure 4.6. The brighter colours in Figure 4.6-center correspond to CdS and the bright regions presented in Figure 4.6-right correspond to ethylenediamine. Overall, the Raman intensities corresponding to ethylenediamine were weak regardless of the CdS-M samples analysed, and there were no significant differences between them.

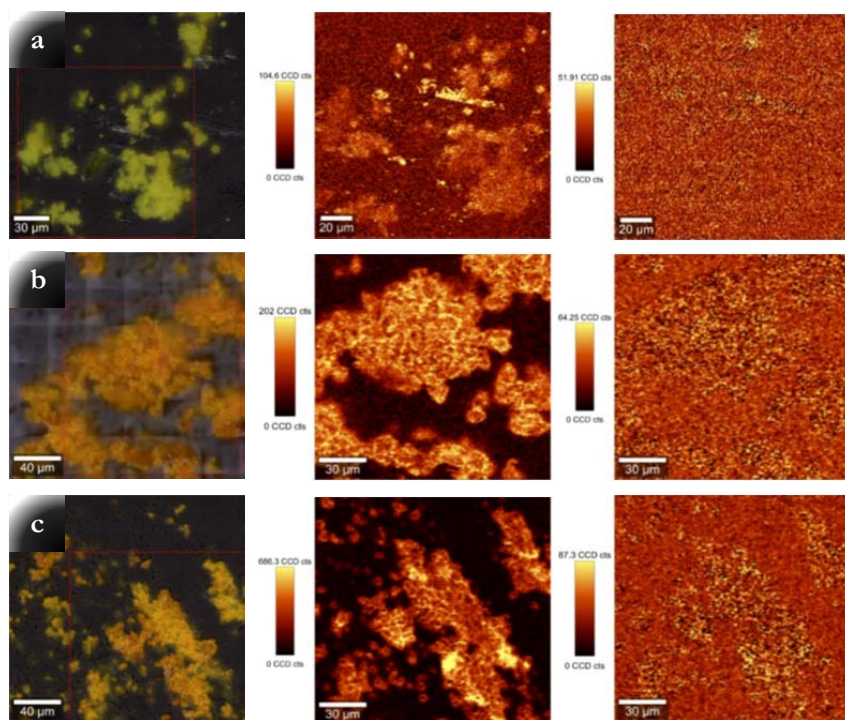


Figure 4.6. Raman images obtained with the integrated intensity of the band at 305 cm^{-1} (CdS, center) and 1495 cm^{-1} (ethylenediamine, right) on the CdS-M photocatalysts: (a) CdS; (b) CdS-AgIn and (c) CdS-AgGa. The respective optical images of the samples are on the left side, with the scanned area marked in red. The vertical bar shows the colour profile in each image, with the relative intensity scale.

4.3.1.5. High resolution Transmission Electron microscopy (HR-TEM)

TEM image of the CdS reference (Figure 4.7a) shows well-defined structures with an average size of approximately 95 nm in length and 20 nm in width, that leads to an aspect ratio around 5 which is characteristic of nanorods structures. The lattice spacing of 0.338 nm (Figure 4.8a) is in accordance with the spacing of the (002) crystal plane of hexagonal CdS and is in line with the preferential growth direction already identified by XRD. The CdS-In sample (Figure 4.7b) shows the formation of a mixture of irregular particles and nanorods with lower number and size (30 nm length and 6 nm width) than those observed in the CdS reference. The measured spacing of the CdS lattice in the CdS-In sample is 0.336 nm (Figure 4.8b) which is slightly lower than the value determined in the CdS reference. This modification in the lattice parameter is in line with the minimal disturbance in the CdS crystal lattice already

observed by XRD. The presence of other segregated phases in the CdS-In sample was sparse, with the only detection of few domains with lattice spacing of 0.322 nm associated with the (311) plane of the CdIn_2S_4 phase (Figure 4.7b). The nanomorphology of the CdS-Ga sample (Figure 4.7c) is composed of a mixture of irregular particles and nanorods with a low extent in the formation and size (28 nm in length and 7 nm in width) of the latter. The lattice spacing of CdS in this sample (0.321 nm, Figure 4.8c) indicated some contraction in the interplanar distance of CdS corroborating the insertion of the Ga^{3+} ions previously observed in the XRD analysis. TEM images of the co-substituted CdS-M samples (Figure 4.7, d and e) show a similar nanomorphology to that observed in the case of their mono-substituted CdS counterparts and based on irregular nanoparticles and short nanorods. The CdS-AgIn sample (Figure 4.8d) showed nanostructures with an average size of 44.8 nm length and 5.8 nm width, while the CdS-AgGa photocatalyst showed particles with 44.1 nm length and 8.5 nm width (Figure 4.7e). The lattice spacing of the CdS phase measured on the co-substituted samples was similar to that observed on the CdS reference in accordance with the absence of lattice modification previously detected from the XRD analyses. Very small segregation of crystalline domains of AgInS_2 and AgGaS_2 was observed in the co-modified CdS-M samples (Figure 4.8 d,e).

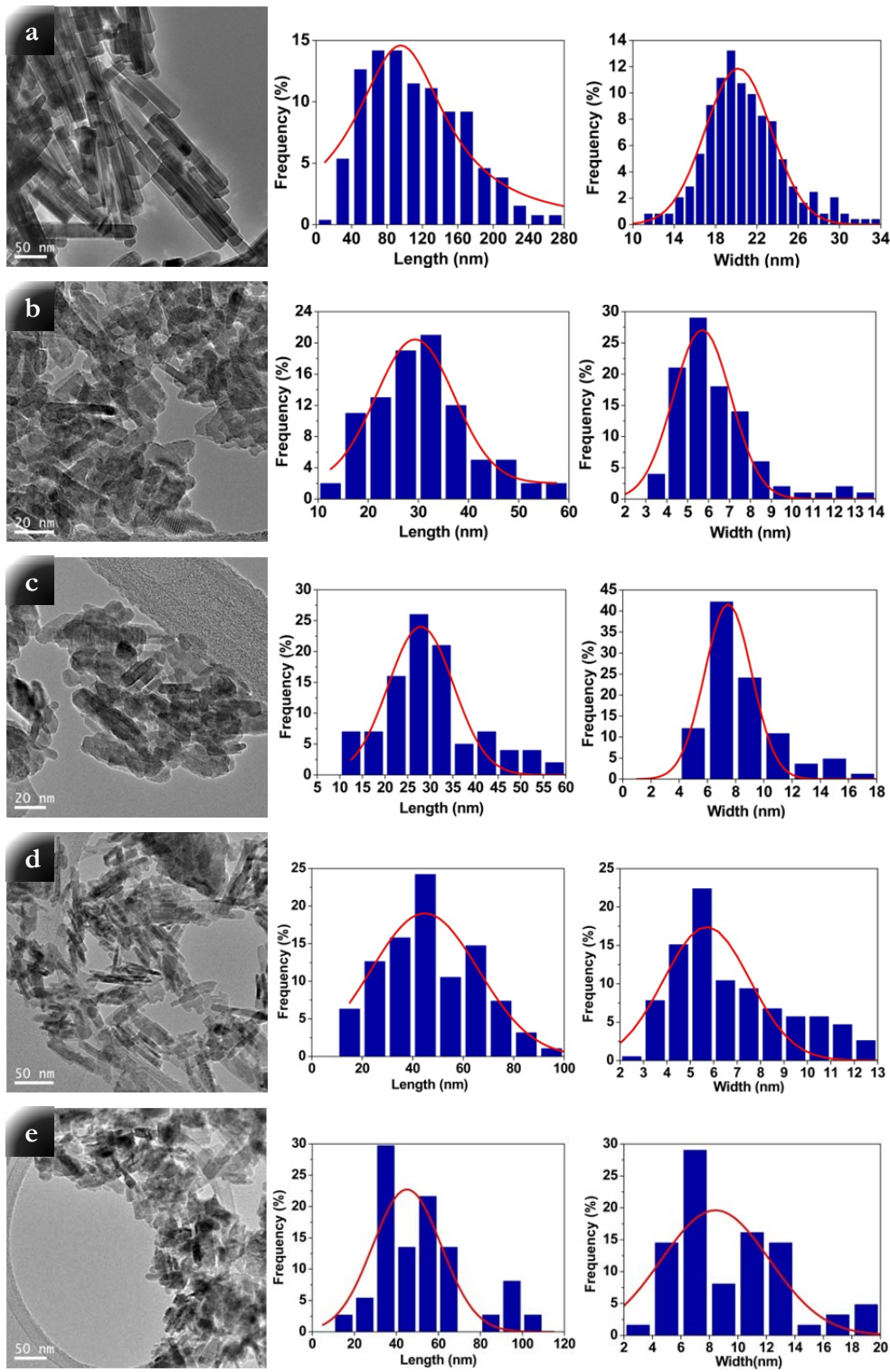


Figure 4.7. TEM images of the CdS-M photocatalysts: (a) CdS reference, (b) CdS-In, (c) CdS-Ga (d) CdS-AgIn and (e) CdS-AgGa

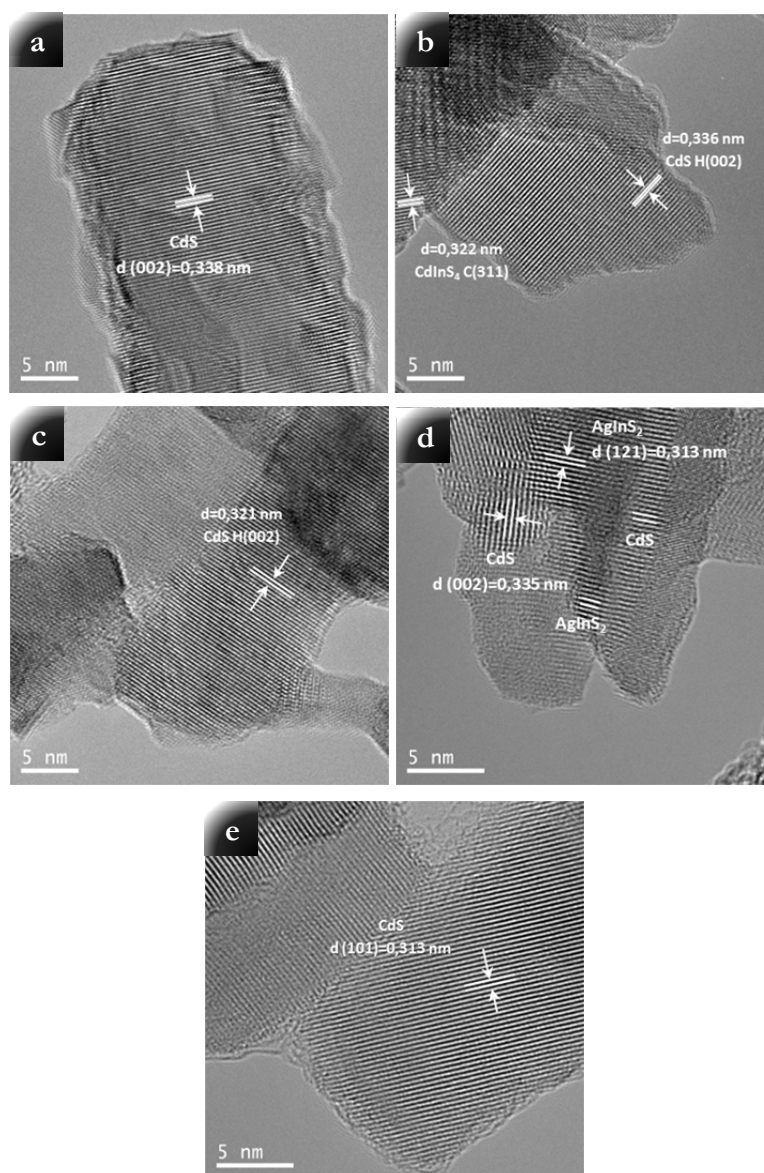


Figure 4.8. HRTEM images of the CdS-M photocatalysts: (a) CdS reference, (b) CdS-In, (c) CdS-Ga, (d) CdS-AgIn and (e) CdS-AgGa

4.3.1.6. X-ray photoelectron spectroscopy

The energy regions of Cd 3d, S 2p, Ga 2p and Ag 3d core-levels were recorded (Figure 4.9) and the binding energies are collected in Table 4.6.

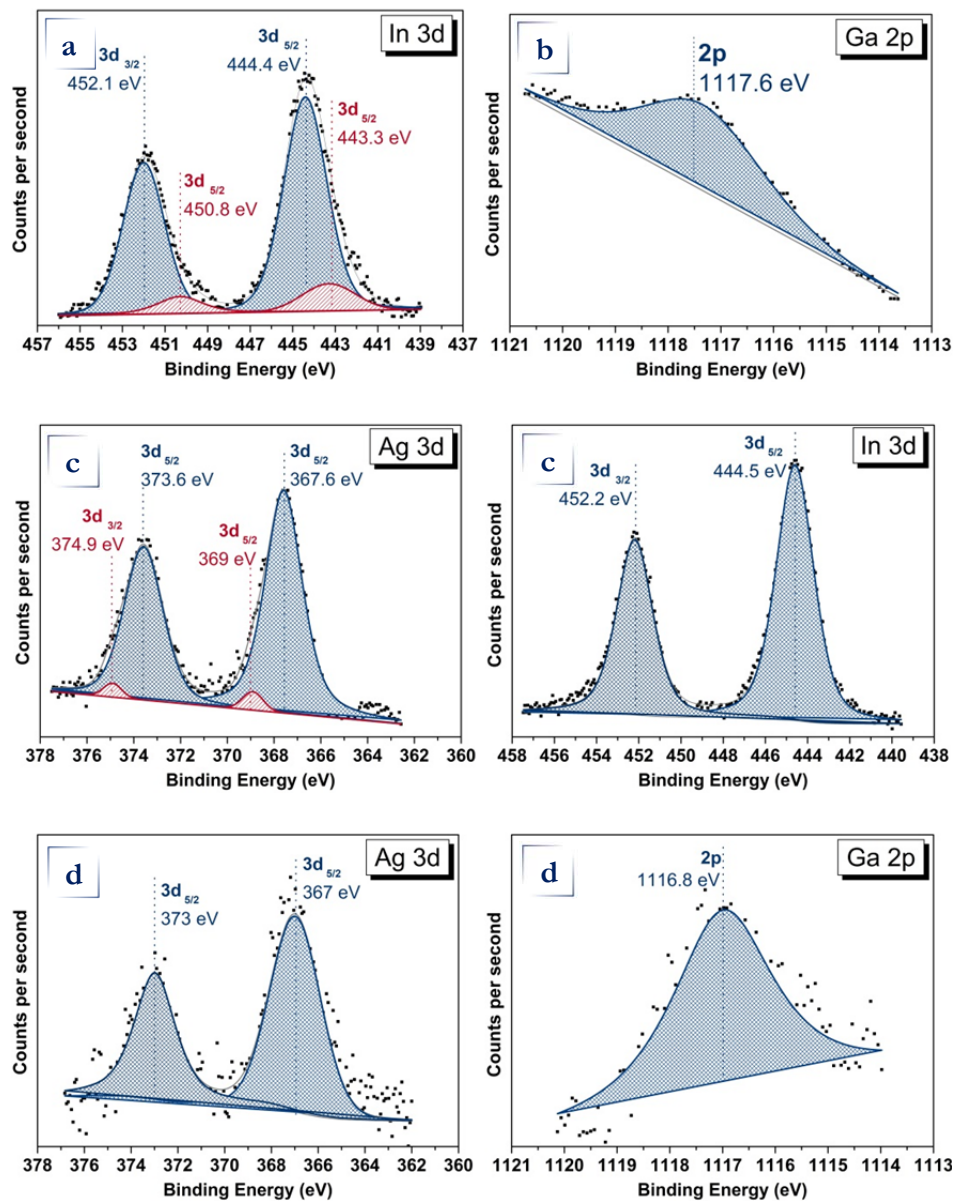


Figure 4.9. XPS fitted spectra of Ag 3d, In 3d and Ga 2p core levels of CdS-M photocatalysts (a) CdS-In, (b) CdS-Ga, (c) CdS-AgIn and (d) CdS-AgGa

The Cd 3d_{5/2} level in all the CdS-M photocatalysts show a main component located at approximately 404.6 eV which is consistent with Cd²⁺ in CdS [31]. The S 2p_{3/2} level in all photocatalysts shows a symmetric peak (not shown here) close to 161.0 eV which is characteristic of sulphide (S²⁻) species [32]. The position of the main contribution of the In 3d_{5/2} level at 444.4 eV in the CdS-In and CdS-AgIn photocatalysts is in agreement with the presence of In³⁺ ions in a sulphide environment (In₂S₃ or MInS₂) [33]. A second minor component at 443.3 eV was observed in the In 3d level of the CdS-In photocatalyst which is characteristic of metallic In species [24]. The binding energy for the Ga 2p_{3/2} level in the CdS-Ga photocatalyst at 1117.6 eV is in good agreement with the reported values for Ga³⁺ ions [34]. A slight shift in the binding energy of the Ga 2p_{3/2} level was observed for the CdS-AgGa photocatalyst (1116.8 eV) that is indicative of the partial reduction of the Ga ions on the surface of this co-substituted photocatalyst [35]. The binding energy of the main peak of the Ag 3d_{5/2} level was at 367.0-367.6 eV in the co-substituted CdS-AgIn and CdS-AgGa photocatalysts which is consistent with the presence of metallic Ag particles [36]. In the CdS-AgIn photocatalyst a second minor component at 369 eV in the Ag 3d_{5/2} level was also detected which could be originated by the presence of Ag particles of smaller size. In line with the results from Raman and FTIR-ATR analyses, the presence of ethylenediamine on the surface of the samples was also detected by XPS with the presence of a small contribution in the N 1s level.

Table 4.6. XPS binding energies (eV) of core electrons of the CdS-M photocatalysts

	Cd 3d_{5/2}	S 2p_{3/2}	Ga 2p_{3/2}	In 3d_{5/2}	Ag 3d_{5/2}
CdS	404.6	161.1	-	-	-
CdS-In	404.6	161.1	-	444.4 (81) 443.3(19)	-
CdS-Ga	404.6	161.0	1117.6	-	-
CdS-AgIn	404.7	161.3	-	444.5	367.6 (84) 369(16)
CdS-AgGa	404.6	161.0	1116.8	-	367.0

Peak percentages in parenthesis

The surface atomic concentration of the CdS-M photocatalysts calculated from the XPS intensities are listed in Table 4.7. The surface concentrations of In, Ga and Ag in the CdS-M samples are similar to those derived from the bulk analyses (Table 4.2.) which indicates the homogeneity in the composition of the photocatalysts, being the only exception the CdS-Ga sample for which a lower surface concentration of Ga respect to the bulk was observed.

Table 4.7. XPS surface composition (atomic percentage) of the CdS-M photocatalysts

	Cd	S	In / Ga	Ag
CdS	42.7	57.3	-	-
CdS-In	41.4	55.9	2.7	-
CdS-Ga	42.6	56.7	0.7	-
CdS-AgIn	37.5	58.5	3.3	0.7
CdS-AgGa	45.2	52.4	1.8	0.6

4.3.1.7. UV-Vis spectroscopy

Figure 4.10 shows the UV-Vis spectra of the CdS-M photocatalysts according to the Kubelka-Munk function. The CdS-M photocatalysts show one slope in their absorption edges which indicated single phase with allowed transitions. All the CdS-M photocatalysts show a similar absorption edge with differences in their definition and position depending on the element introduced in the CdS lattice. Shifting in the absorption edges to higher wavelengths with respect to the CdS reference was observed for the CdS-In, CdS-Ga, CdS-AgIn and CdS-AgGa samples. This produces a colour change in the solid photocatalysts as shown in Figure 4.10 c. The sharpness of the adsorption profiles of the CdS-M photocatalysts increases following the sequence CdS > CdS-In > CdS-AgGa > CdS-Ga > CdS-AgIn which coincides with the variation in the crystallinity of the CdS nanostructures observed by XRD and TEM. This observation is in accordance with the fact that nanostructures with high crystallinity and low number of structural defects produce a better definition of the absorption edge [37]. The absorption capacity at wavelengths lower than 525 nm also shows differences between the CdS-M samples. It is observed an increase in the absorption capacity of the CdS-M photocatalysts respect to the CdS reference which is

in line with the decrease in the particle size of the CdS nanostructures in CdS-M photocatalysts leading to higher surface able to absorb radiation.

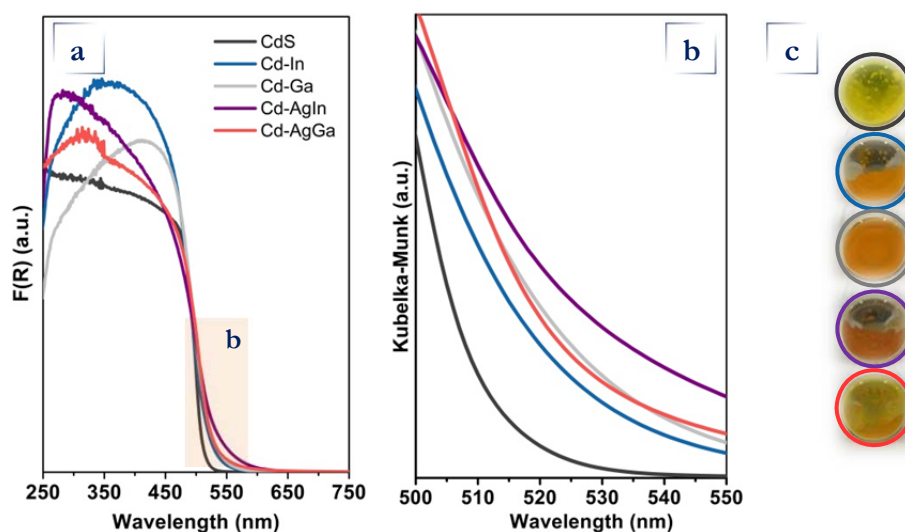


Figure 4.10. UV-Vis spectra of CdS-M photocatalysts (●)CdS reference, (□) CdS-In, (◇) CdS-Ga, (▲) CdS-AgIn and (▼) CdS-AgGa: (a) Kubelka-Munk function, (b) detail in the 525-550 wavelength interval and (c) colour change of the CdS-M samples

Defects in the CdS structures can cause a tailing effect on their spectra which are called Urbach tails [9],[38] due to the presence of localized electronic states near the band gap edges. The quantification of the density of the defects near the band gap of the CdS-M photocatalysts calculated using the Urbach energy parameter E_u (Figure 4.11) is shown in Table 4.8. The lower E_u value was observed in the CdS reference associated with the well-defined electronic states according with its highly crystalline nanostructures. The E_u parameter in the CdS-M photocatalysts increases (CdS-In < CdS-Ga < CdS-AgIn < CdS-AgGa) in parallel with the increase in their lattice defects being this fact related to the gradual lowering in crystallinity and size as derived from TEM and XRD analyses. In addition to this the higher E_u values could be also derived from the higher structural disorder associated to the Cd substitution or to the Cd/S vacancies which contribute to extend the band tail.

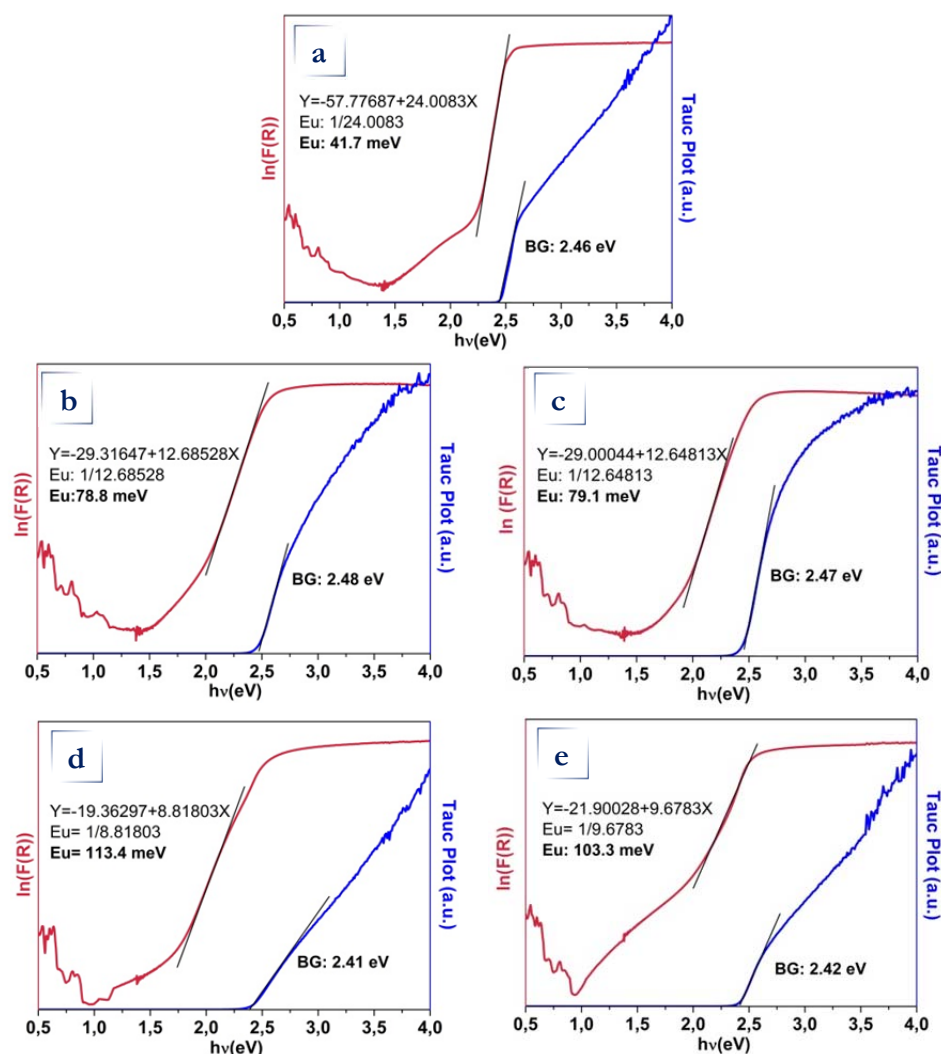


Figure 4.11. Tauc plot and Urbach tails linear fit of CdS-M photocatalysts: (a) CdS reference, (b) CdS-In, (c) CdS-Ga, (d) CdS-AgIn and (e) CdS-AgGa

The band gap values of the CdS-M photocatalysts summarized in Table 4.8, were calculated from the slope of the Tauc plot (Figure 4.11). The CdS-In and CdS-Ga samples show a slight increase in the band gap with respect to the CdS reference. This increase could be a consequence of the Burstein–Moss effect associated with the increase in the carrier concentration from the substitution of Cd^{2+} by the In^{3+} or Ga^{3+} ions [39],[40]. Conversely, the co-substituted photocatalysts (CdS-AgIn and CdS-AgGa) show a significant narrowing in their band gap with respect to the CdS reference. The change in the band gap demonstrates the co-substitution of the Ag^+

and $\text{In}^{3+}/\text{Ga}^{3+}$ ions into the CdS lattice because it is known that the insertion of cations in the lattice promotes the appearance of localized states near the bandgap region, as described above in the analysis of the Urbach tails. This fact favours the promotion of the electrons from the conduction band to the tail, and tail to tail transitions [41]. The observed decrease in the band gap for the CdS-AgIn photocatalyst agrees with the work of Zang *et al.* [42] who associated the narrowing in the band gap with the downward and upward shifts in the conduction and the valence bands of the CdS from the contribution of the In and Ag states inserted into the CdS structure i.e. the top edge of valence band by hybridization of the Ag 4d and S 3p orbitals, and the bottom edge of conduction band by hybridization of the In 5s5p and Cd 5s5p. In the case of the CdS-AgGa photocatalyst there are no references in the literature related to the formation and electronic structure of ternary CdS-Ag-Ga systems. Nevertheless, taking into account the valence electron energies of the Cd, Ag and Ga elements [43] it could be assumed that the conduction band of the CdS-AgGa photocatalyst was composed of hybrid orbitals of Cd 5s5p and Ga 4p4d while the valence band was comprised of S 3p and Ag 4d orbitals.

Table 4.8. Band Gap energy and Urbach energy derived from UV-visible spectra of the CdS-M photocatalysts

	BG (eV)	Eu (meV)
CdS	2.46	41.7
CdS-In	2.48	78.8
CdS-Ga	2.47	79.1
CdS-AgIn	2.41	113.4
CdS-AgGa	2.42	103.3

4.3.1.8. Ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS)

Ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS) was used to determine the relative position of the valence band maximum energy (E_{VBM}) with respect to the conduction band minimum (E_{CBM}) in the CdS-M photocatalysts [44]. Figure 4.12 shows the magnified UPS spectra of the CdS-M samples used to calculate the energy value of the

E_{VBM} from the intersection between the linear portion of spectrum and the baseline. The summarized E_{VBM} and work function (Φ) derived from the UPS spectra are listed in Table 4.9. These results show differences in the position of the valence band maximum energy of the CdS-M photocatalysts.

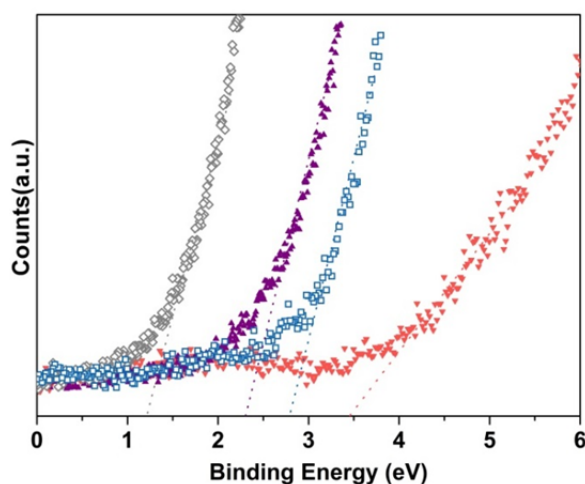


Figure 4.12. UPS spectra of low-binding energy region for E_{VBM} determination in CdS-M photocatalysts: (\square) CdS-In, (\diamond) CdS-Ga, (\blacktriangle) CdS-AgIn and (\blacktriangledown) CdS-AgGa

Table 4.9. Calculated valence band maximum energy and work function derived from UPS on CdS-M photocatalysts

	E_{VBM} (eV)	Φ (eV)
CdS	2.92	4.2
CdS-In	1.24	4.2
CdS-Ga	2.31	4.2
CdS-AgIn	3.44	4.2
CdS-AgGa	2.92	4.2

The relative positions of the valence and conduction bands (Figure 4.13) was determined using the E_{VBM} values calculated from the UPS analyses and the optical band gap values derived from the UV-vis spectra. It is well-known that 5s5p orbitals of Cd mainly contribute to the bottom of the conduction band of CdS while the orbital 3p of S contributes to the top of the valence band [45]. Theoretical calculations of the band structure of M-doped CdS (M= Ga or AgIn) [14, 42-43] indicated variations in the position of the top edge of valence bands of CdS from the

hybridization of Ga 4s, Ag 4d and S 3p orbitals while the In 5s5p states mainly contribute to the bottom edge of the conduction band. Therefore, the different relative position of the valence bands of CdS-Ga, CdS-AgIn and CdS-AgGa respect to the CdS-In sample could be derived from their different hybrid band levels near the band edges i.e S3p-Ga4s for CdS-Ga, S3p-Ag4d for CdS-AgIn, S3p-Ga4s-Ag4d for CdS-AgGa and S3p for CdS-In.

Vacuum Level

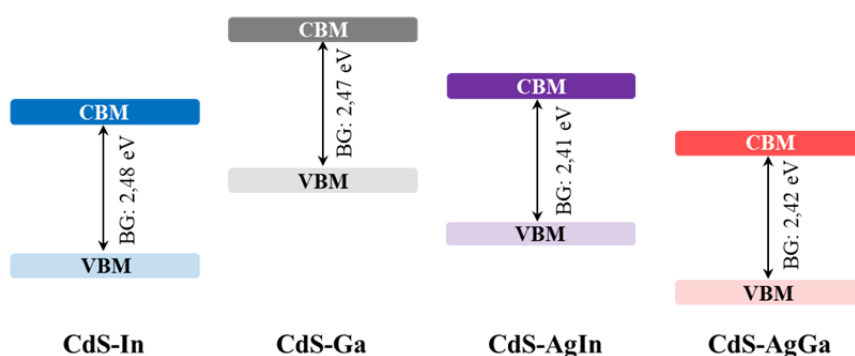


Figure 4.13. Schematic diagram displaying the relative positions of the valence and conduction bands of CdS-M photocatalysts obtained from the UPS and UV-Vis data

4.3.1.9. Photoluminescence

Figure 4.14 shows the photoluminescence (PL) spectra of the CdS-M photocatalysts measured in an aqueous suspension at room temperature with an excitation wavelength at 375 nm. The PL spectrum of the CdS reference shows a broad emission band in the 525-650 nm range. The emission band centred at ~525 nm originates from band to band transitions near the band gap of the CdS nanostructures since the peak energy of this band (2.47 eV) is close to its bandgap [46]-[49]. The broad emission bands located at wavelengths higher than 550 nm are commonly related to the recombination of shallow trapped electrons in sulphur vacancy defect energy states (Vs) with holes in the valence band.

The CdS-Ga and CdS-In photocatalysts exhibited a broad PL profile similar to that observed in the CdS reference but with lower intensity. The lower PL intensity could be derived from the insertion of $\text{Ga}^{3+}/\text{In}^{3+}$ ions into the CdS lattice which creates levels that can compensate the higher recombination rate of electrons and holes expected from their low particle size and crystallinity. This observation was consistent with results published in the literature indicating the quenching effect of the luminescence of CdS when indium was introduced in its structure [50]. In the case of the CdS-In photocatalyst the presence of the surface metallic In species detected by XPS, which introduces deep levels, could also contribute to the decrease in the PL emission observed in this sample. The co-substituted CdS-AgIn and CdS-AgGa photocatalysts show a clear decrease and shifting to higher wavelengths in their PL emission spectra respect to CdS-In and CdS-Ga counterparts. The shifting of the PL observed for the co-substituted photocatalysts is consistent with band to band transitions near the band gap since their peak energies are close to the band gap derived from UV-vis analysis. The quenching in the PL of the co-substituted photocatalysts could be derived from the presence of segregated metallic silver, detected by XPS, which could also favour the spatial separation of photogenerated charges via nonradiative pathways resulting from the electron transfer from CdS to the Ag metallic particles [51].

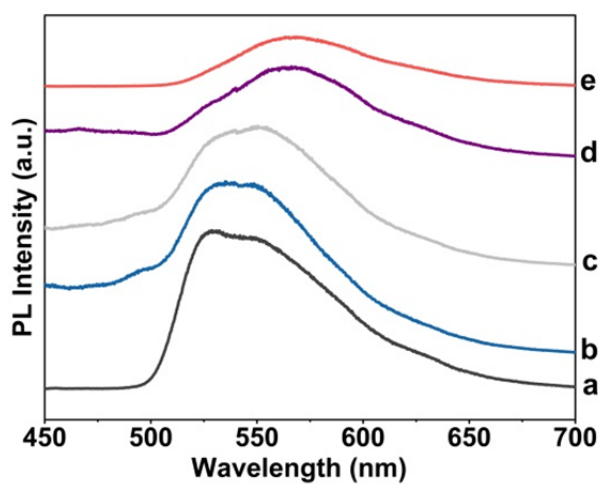


Figure 4.14. PL spectra of CdS-M photocatalysts (375 nm excitation wavelength): (a) CdS reference, (b) CdS-In, (c) CdS-Ga, (d) CdS-AgIn and (e) CdS-AgGa

4.3.2. Photoactivity tests

All CdS-M samples were tested under visible light in an aqueous solution containing sacrificial reagents ($\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$) to evaluate their ability to produce hydrogen (Figure 4.15). As it is observed in the Figure 4.15 and Table 4.10, the CdS-M photocatalysts show evident differences in their photoactivity. The inclusion of Ga- or In- into the CdS structure provokes a substantial decrease in the photoactivity with respect to the CdS reference. The CdS-AgIn photocatalyst also shows low H_2 production with similar photoactivity to that obtained on the sample replaced solely with In. Only the co-substituted CdS-AgGa photocatalyst showed an improvement in the photo-production of hydrogen with respect to the CdS reference. The apparent quantum yield (AQY %) of all the samples was calculated according to the method described in Chapter 3 (3.4.3.). The results obtained were negligible for all the samples except for the CdS and CdS-AgGa that showed an apparent quantum yield of 0.002%. In order to understand the observed differences in the photoactivity between the CdS-M photocatalysts we will analyse in the next section the electronic and structural properties of the photocatalysts and their relationship with the photoactivity.

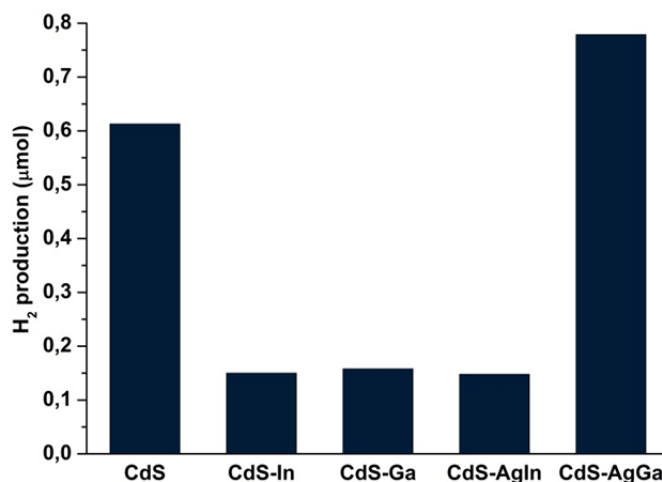


Figure 4.15. *Hydrogen production (μmol) on CdS-M photocatalysts*

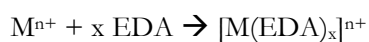
Table 4.10. *Hydrogen production (μmol) and Standard Deviation of the CdS-M photocatalysts*

Hydrogen production (μmol)	
CdS	0.61 ± 0.09
CdS-In	0.15 ± 0.01
CdS-Ga	0.16 ± 0.03
CdS-AgIn	0.15 ± 0.02
CdS-AgGa	0.78 ± 0.01

4.4. Discussion

Physicochemical characterization of the CdS-M photocatalysts has shown the insertion of Ga^{3+} , In^{3+} , $\text{Ga}^{3+}/\text{Ag}^+$ and $\text{In}^{3+}/\text{Ag}^+$ into the hexagonal crystal lattice of one-dimensional CdS nanostructures with low concentration of segregated species. The solvothermal formation of the nanocrystals of CdS-M photocatalysts using ethylenediamine (EDA) as solvent and elemental sulphur comprises the following steps [52-53]:

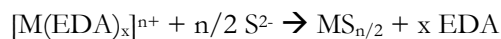
- (1) formation of Cd^{2+} and M^{n+} complexes with EDA (Cd-EDA and M-EDA):



- (2) reaction of elemental sulphur with EDA to form S^{2-} [54-55]:



- (3) reaction of M-EDA and Cd-EDA complexes with S^{2-} ions to form crystalline CdS-M structures. On the basis of the large difference in the solubility of the individual sulphides the segregation of M- and Cd-sulphides as intermediates is expected:



and,

- (4) finally the formation of the mixed CdS-M sulphides from the M- and Cd-sulphides [56][57]:



From the formation mechanism mentioned above, one can see that the development and size of the nanostructures in the CdS-M samples is controlled by the kinetics of the nucleation of the individual sulphides and the growth of the mixed CdS-M sulphides. Both steps are determined by the release rate of S^{2-} ions as well as the relative stability of the $[\text{M}(\text{EDA})_x]^{n+}$ complexes with respect to the formation of the sulphide precipitates. The slow release of S^{2-} ions favours low rate of nucleation and growth, leading to the formation of nanostructures of low crystallinity and size. The low solubility of the In- and Ga- sulphides ($\text{In}_2\text{S}_3 < \text{Ga}_2\text{S}_3 < \text{CdS}$) favours the formation of small In_2S_3 and Ga_2S_3 nuclei. These nuclei could act as nucleating platforms which probably modify the normal growth of the CdS nanostructures observed in the CdS reference. This fact could justify the lower size and crystallinity observed for the mixed CdS-In and CdS-Ga sulphides when compared with the CdS reference. When In^{3+} or Ga^{3+} ions were simultaneously combined with Ag^+ the growth of CdS was also modified, in this case by the initial formation of small nuclei of AgIn or GaIn sulphides. The low size of the crystalline phase observed in the mixed CdS-AgGa sulphide could be derived from the initial formation of small AgGa sulphide nuclei, taking into account its low solubility, which could prevent the growth of the CdS nanostructures limiting therefore the growth of the mixed sulphides.

The differences in the photoactivity of the CdS-M samples should be analysed taking into account their structural and photo-physical properties because these factors govern the photocatalytic steps involved in the production of hydrogen: light absorption to generate the charge carriers (electrons and holes) and the migration and reaction of these charge carriers to the surface, to produce the redox reactions [58]. The generation of the charge carriers is governed by the photo-physical properties of the CdS-M photocatalysts. The hydrogen production of the CdS-M photocatalysts in Figure 4.16 are normalized per surface area ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$) in order to understand the activity trends of the photocatalysts associated with their electronic/structural bulk changes because as previously shown in the textural analysis, they undergo significant changes in the surface area (Table 4.3). The analysis of the light absorption capacity of

photocatalysts from the UV-vis results (Figure 4.10) showed modifications in the visible light absorption capacity of the CdS-M samples through the modification in their band gap and absorbance at wavelengths lower than 525 nm. The comparison between the bandgap of the CdS-M samples with their photoactivity indicated that there is no parallel behaviour between both parameters (Figure 4.16). The CdS-AgGa photocatalyst is the only sample that shows higher photoactivity with respect to the CdS reference, which can be related to the enhancement in the visible light absorption of the photocatalyst with the co-insertion of Ag and Ga into the CdS structure. Conversely, the CdS-Ga and CdS-In photocatalysts show a slight increase in their band gap which reduces their capacity for visible light absorption. The increase in the band gap observed for CdS-In and CdS-Ga samples is due to the band filling i.e. the Burstein-Moss effect, because the high doping density in these samples leads to degenerate semiconductors in which the Fermi level shifts to a higher energy with respect to the bottom of the conduction band. This would explain the increase in the band gap and their lower photoactivity with respect to the CdS reference sample. The drop in photoactivity of the CdS-AgIn was not expected taking into account their improvement for the visible light absorption associated with the decrease in band gap. Therefore, other explanations besides the variation in the capacity for visible light absorption should be explored in order to justify the drop in activity observed on the CdS-AgIn photocatalyst.

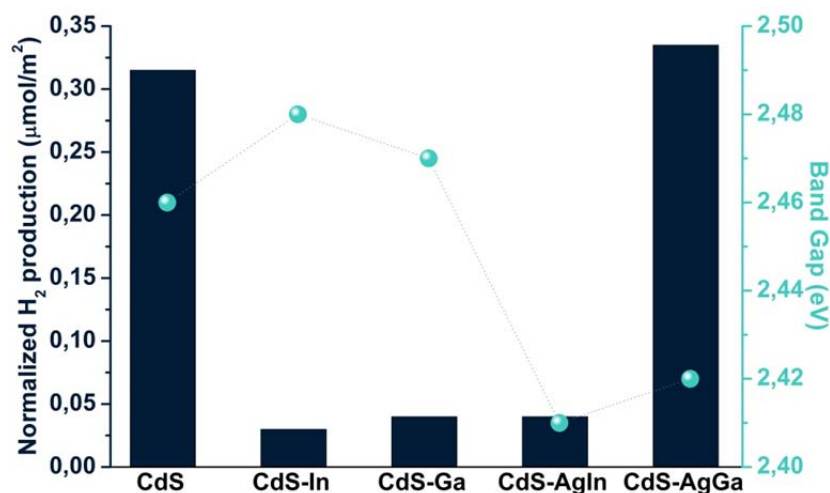


Figure 4.16. Relationship between surface-normalized hydrogen production ($\mu\text{mol}/m^2$) and band gap of the CdS-M samples

In addition to the generation of the charge carriers, related to the optical band-gap, the mobility and use of the charge carriers (electron and holes) are other factors that should be discussed to analyse the relationship between the photoactivity and the structure of the CdS-M samples. High mobility, low rate of recombination and high efficiency in the transfer of the charge carriers to the surface molecules are required to achieve high photocatalytic H₂ production rates. The efficiency in the separation of charge-carriers is related to the number of structural defects, the size of the photocatalyst particles and the presence of co-catalysts on the surface of the photocatalysts. A decrease in the rate of the recombination processes is associated with photocatalysts structures which exhibit well developed crystallinity, a low number of structural defects and the presence of co-catalysts. The PL spectra of CdS-Ga and CdS-In photocatalysts (Figure 4.14) show a slightly lower charge-carrier recombination process on these samples with respect to the CdS reference. Therefore the possible contribution of the recombination processes associated with the substitution of Ga or In into the CdS structure could be discarded as a cause for the low photoactivity observed on these samples. The same argument applies to the CdS-AgIn sample which shows low photoactivity in spite of a clear decrease in the PL emission spectrum derived from the presence of segregated silver which favours the spatial separation of photogenerated charges.

The reaction of charge carriers i.e. the electron and holes, on the photocatalyst surface is the last factor to take into consideration in the analysis of the photoactivity of the CdS-M samples. It is well-known that the potential of the photogenerated electrons and holes to react depends on the relative energy of the conduction band and the valence band levels with respect to the potential to produce the redox reactions involved in the final production of H₂. As deduced from the relative band structure of the CdS-M samples illustrated in Figure 4.13, the CdS-In, CdS-Ga and CdS-AgIn samples show an upshift in the relative position of the valence band energy with respect to the CdS-AgGa counterpart, which coincides with the decrease in the H₂ production rate observed in the former. Therefore, the upward shift in the top edge of the valence band observed in the CdS-In, CdS-Ga and CdS-AgIn samples could also justify their low photoactivity by a decrease in the driving force for the oxidation of S²⁻/SO₃²⁻ species.

The characterization of CdS-AgIn and CdS-AgGa samples by XPS showed the presence of small amounts of metallic Ag nanoparticles. These species can act as co-catalysts improving the efficiency of photocatalysts as a result of transferring the electrons to surface molecules thus reducing the activation energy for the hydrogen production [59],[60]. Therefore, part of the improvement in the photoactivity observed in the CdS-AgGa sample, could also be derived from the existence of metallic silver at the surface which facilitates the electron transfer reaction and promotes the photocatalytic hydrogen production.

As a summary, the co-addition of Ag^+ - In^{3+} and Ag^+ - Ga^{3+} favours the insertion of Ag^+ ions into the CdS lattice. Among the co-substituted photocatalysts, only the CdS-AgGa showed a higher photoactivity with respect to the CdS (Figure 4.17).

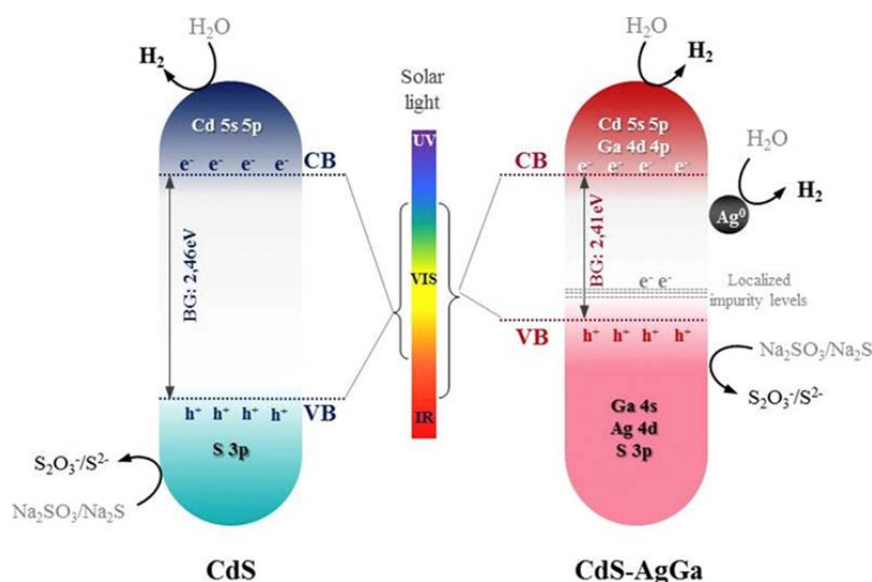


Figure 4.17. Schematic diagram of the electronic band structure of the CdS reference and CdS-AgGa samples

4.5. Conclusions

In this chapter it was studied the effect of the incorporation of the aliovalent cations Ag^+ , In^{3+} and Ga^{3+} into the CdS as a way to modify its electronic, structural and photoactivity features. The incorporation was carried out in combination with the control of the nanostructure through the solvothermal methodology employing ethylenediamine as solvent. Based on the physicochemical characterization and the photoactivity tests on CdS-M photocatalysts, it can be concluded that:

1. Solvothermal synthesis of CdS-M photocatalysts has been successful for the insertion of Ga^{3+} , In^{3+} , $\text{Ga}^{3+}/\text{Ag}^+$ and $\text{In}^{3+}/\text{Ag}^+$ into the hexagonal crystal lattice of one-dimensional CdS nanostructures with a low concentration of segregated species.
2. The relative position of the valence band energy varies with the insertion of Ga^{3+} , In^{3+} , $\text{Ga}^{3+}/\text{Ag}^+$ and $\text{In}^{3+}/\text{Ag}^+$ into the CdS lattice. The CdS-In, CdS-Ga and CdS-AgIn samples show an upshift in the relative position of the valence band energy with respect to the CdS-AgGa counterpart.
3. The upward shift in the top edge of the valence band observed in the CdS-In, CdS-Ga and CdS-AgIn samples could justify their low photoactivity by a decrease in the driving force for the oxidation of $\text{S}^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$ species.
4. The high photoactivity of CdS-AgGa photocatalyst is related to the band gap narrowing and downshifts in the relative position of the valence band energy which enhances both their visible light absorption and the potential for oxidation. Solvothermal synthesis the CdS-AgGa photocatalyst produces a small segregation of metallic Ag nanoparticles at the surface which also assist in the photoactivity of the sample.
5. This is the first time that ternary CdS-AgGa sulphide has been synthesized and reported as photocatalyst active under visible light opening a new way to tune the photocatalytic properties of CdS by co-doping with Ag^+ and Ga^{3+} .

4.6. References

- [1] Mohamed M.B., Abdel-Kader M.H., Alhazime A.A., Almarashi J.Q.M., Effect of Preparation Methods and Doping on the Structural and Tunable Emissions of CdS, Journal of Molecular Structure, 1155 (2018), 666-674.
- [2] Wei H., Jiang H., Zheng Z., Zhao Q., Wu Q., Zhan J., Ethylenediamine-assisted solvothermal synthesis of one-dimensional $\text{Cd}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{S}$ solid solutions and their photocatalytic activity for nitrobenzene reduction, Materials Research Bulletin, 48 (2013), 1352-1356.

- [3] Feng, J.; An, C.; Dai, L.; Liu, J.; Wei, G.; Bai, S.; Zhang, J.; Xiong, Y., Long-term production of H_2 over Pt/CdS nanoplates under sunlight illumination, *Chemical Engineering Journal*, 283 (2016), 351-357.
- [4] Yan, H.; Yang, J.; Ma, G.; Wu, G.; Zong, X.; Lei, Z.; Shi, J.; Li, C., Visible-light-driven hydrogen production with extremely high quantum efficiency on Pt-PdS/CdS photocatalyst, *Journal of Catalysis*, 266 (2009), 165-168.
- [5] Li, S.; Zhang, L.; Jiang, T.; Chen, L.; Lin, Y.; Wang, D.; Xie, T., Construction of shallow surface states through light Ni doping for high-efficiency photocatalytic hydrogen production of CdS nanocrystals, *Chemistry*, 20 (2014), 311-316.
- [6] Liu, M.; Du, Y.; Ma, L.; Jing, D.; Guo, L., Manganese doped cadmium sulfide nanocrystal for hydrogen production from water under visible light, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2012), 730-36.
- [7] Deshpande, A.; Shah, P.; Gholap, R. S.; Gupta, N. M., Interfacial and physico-chemical properties of polymer-supported CdSZnS nanocomposites and their role in the visible-light mediated photocatalytic splitting of water, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, 333 (1), 263-268.
- [8] Liu, H.; Luo, M.; Hu, J.; Zhou, X.; Li, J., Synthesis of $Zn_xCd_{1-x}S$ solid solution porous spheres as efficient visible-light driven photocatalysts, *Science of Advanced Materials*, 2013 5(9), 1157-1167
- [9] Ikhmayies, S. J.; Ahmad-Bitar, R. N., A study of the optical bandgap energy and Urbach tail of spray-deposited CdS:In thin films, *Journal of Materials Research and Technology*, 2 (2013), 221-227.
- [10] Khallaf, H.; Chai, G.; Lupan, O.; Chow, L.; Park, S.; Schulte, A., Characterization of gallium-doped CdS thin films grown by chemical bath deposition, *Applied Surface Science*, 255 (2009), 4129-4134.
- [11] Cai, J.; Jie, J.; Jiang, P.; Wu, D.; Xie, C.; Wu, C.; Wang, Z.; Yu, Y.; Wang, L.; Zhang, X.; Peng, Q.; Jiang, Y., Tuning the electrical transport properties of n-type CdS nanowires via Ga doping and their nano-optoelectronic applications, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13 (2011), 14663-14667.
- [12] Zhang, L.; Zhang, Q.; Luo, Y., Impact of element doping on photoexcited electron dynamics in CdS nanocrystals, *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2017, 8, 5680-5686.
- [13] Sasikala, R.; Gaikwad, A. P.; Sudarsan, V.; Gupta, N.; Bharadwaj, S. R., Cubic phase indium doped cadmium sulfide dispersed on zinc oxide: Enhanced photocatalytic activity for hydrogen generation from water, *Applied Catalysis A: General*, 464-465 (2013), 149-155.

- [14] Yang, J.; Liu, R.; Huang, S.; Shao, Y.; Huang, Y.; Yu, Y., Enhanced photocatalytic activity and stability of interstitial Ga-doped CdS: Combination of experiment and calculation, *Catalysis Today*, 224 (2014), 104-113.
- [15] Yılmaz, S.; Törelİ, S. B.; Polat, İ.; Olgar, M. A.; Tomakin, M.; Bacaksız, E., Enhancement in the optical and electrical properties of CdS thin films through Ga and K co-doping, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 60 (2017), 45-52.
- [16] Mageswari, S.; Dhiyya, L.; Palanivel, B.; Murugan, R., Structural, morphological and optical properties of Na and K dual doped CdS thin film, *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 545 (2012), 41-45.
- [17] Olekseyuk, I. D.; Halka, V. O.; Parasyuk, O. V.; Voronyuk, S. V., Phase equilibria in the AgGaS₂ ZnS and AgInS₂ ZnS systems, *Journal of Alloys and Compounds*, 325 (2001), 204-209.
- [18] Tsuji, I.; Kato, H.; Kobayashi, H.; Kudo, A., Photocatalytic H₂ evolution reaction from aqueous solutions over band structure-controlled (AgIn)Zn_{2(1-x)}S₂ solid solution photocatalysts with visible-light response and their surface nanostructures, *Journal of American Chemical Society*, 126 (2004), 13406-13413.
- [19] Yamato, K.; Iwase, A.; Kudo, A., Photocatalysis using a wide range of the visible light spectrum: hydrogen evolution from doped AgGaS₂, *Chem. Sus. Chem.*, 8 (2015), 2902-2906.
- [20] Khorsand Zak A., Abd. Majid W.H., Abrishami M.E., Yousefi R., *Solid State Sciences*, 13 (2011) 251-256.
- [21] John Coates; *Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach; Encyclopedia of Analytical Chemistry*; R.A. Meyers (Ed.) Copyright Ó John Wiley & Sons Ltd
- [22] Jindal, Z. and Verma N. K., Structural and optical properties of CdS nanorods and CdS/ZnS nanoslabs, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 43 (2011), 1021-1022
- [23] Hernandez-Gordillo, A.; Oros-Ruiz, S.; Gomez, R., Preparation of efficient cadmium sulfide nanofibers for hydrogen production using ethylenediamine (NH₂CH₂CH₂NH₂) as template, *Journal of Colloid and Interface Science*, 451 (2015), 40-45.
- [24] Zeiri, L.; Patla, I.; Acharya, S.; Golan, Y.; Efrima, S., Raman spectroscopy of ultranarrow CdS nanostructures, *Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007), 11843-11848.
- [25] Hu, C.; Zeng, X.; Cui, J.; Chen, H.; Lu, J., Size effects of Raman and Photoluminescence spectra of CdS nanobelts, *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117, 20998-21005.
- [26] Sivasubramanian, V.; Arora, A. K.; Premila, M.; Sundar, C. S.; Sastry, V. S., Optical properties of CdS nanoparticles upon annealing, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 31 (2006), 93-98.

- [27] Routkevitch, D.; Haslett, T.L.; Ryan, L.; Bigioni, T.; Douketis, C.; Moskovits, M., Synthesis and resonance Raman spectroscopy of CdS nano-wire arrays, *Chemical Physics*, 210 (1996), 343-352.
- [28] Honma, I.; Sano, T.; Komiyama, H., Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) for semiconductor microcrystallites observed in Ag-CdS hybrid particles, *Journal of Physical Chemistry C*, 97 (1993), 6692-6695.
- [29] Fateixa, S.; Nogueira, H. I.; Trindade, T., Hybrid nanostructures for SERS: materials development and chemical detection, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17 (2015), 21046-21071.
- [30] Wu P. C. and Losurdo M., Plasmonic gallium nanoparticles on polar semiconductors: Interplay between nanoparticle wetting, localized surface plasmon dynamics, and interface charge, *Langmuir*, 25 (2009), 924-930.
- [31] Wang, C.; Yifeng, E.; Fan, L.; Yang, S.; Li, Y., CdS-Ag nanocomposite arrays: enhanced electro-chemiluminescence but quenched photoluminescence, *Journal of Materials Chemistry*, 19 (2009), 3841-3846.
- [32] Abe, T.; Kashiwaba, Y.; Baba, M.; Imai, J.; Sasaki, H., XPS analysis of p-type Cu-doped CdS thin films, *Applied Surface Science*, 175-176 (2001), 549-554.
- [33] Wagner C.D., Naumkin A.V., Kraut-Vass A., Allison J.W., Powell C.J., Rumble J.R.Jr., NIST Standard Reference Database 20, Version 3.4 (web version) (<http://srdata.nist.gov/xps/>) 2003
- [34] Tung, H. T.; Hwu, Y.; Chen, I. G.; Tsai, M. G.; Song, J. M.; Kempson, I. M.; Margaritondo, G., Fabrication of single crystal CuGaS₂ nanorods by X-ray irradiation, *Chemical Communications*, 47 (2011), 9152-9154.
- [35] Carli, R.; Bianchi, C. L., XPS analysis of gallium oxides, *Applied Surface Science*, 74 (1994), 99-102.
- [36] Kaushik, V. K., XPS core level spectra and auger parameters for some silver compounds, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 56 (1991), 273-277.
- [37] O'Leary, S. K.; Zukotynski, S.; Perz, J. M., Disorder and optical absorption in amorphous silicon and amorphous germanium, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 210 (1997), 249-253.
- [38] Haj Lakhdar, M.; Larbi, T.; Ouni, B.; Amlouk, M., Optical and structural investigations on Sb₂S₂O new kermesite alloy for optoelectronic applications, *Journal of Alloys and Compounds*, 579 (2013), 198-204.
- [39] Saw, K. G.; Aznan, N. M.; Yam, F. K.; Ng, S. S.; Pung, S. Y., New insights on the Burstein-Moss shift and band gap narrowing in indium-doped zinc oxide thin films, *PloS One*, 10 (2015), e0141180.

- [40] Yang, J.; Jiang, Y.; Li, L.; Gao, M., Structural, morphological, optical and electrical properties of Ga-doped ZnO transparent conducting thin films, *Applied Surface Science*, 421 (2017), 446-452.
- [41] Adelifard, M.; Torkamani, R., Influence of growth temperature and silver to sulfur molar ratios on optical, electrical and thermoelectrical properties of nanostructured Ag₂S thin films, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26 (2015), 7554-7563.
- [42] Zhang, G.; Monllor-Satoca, D.; Choi, W., Band energy levels and compositions of CdS-based solid solution and their relation with photocatalytic activities, *Catalysis Science Technology*, 3 (2013), 1790.
- [43] Hermann F., Skilman S., *Atomic Structure Calculations*, Prentice Hall Inc., Inglewood Cliffs, New Jersey, 1963
- [44] Kim G.H., Kim H.B., Walker B., Choi H., Yang C., Park J., Kim J.Y., Effects of ionic liquid molecules in hybrid PbS quantum dot-organic solar cells, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5 (2013), 1757-1760.
- [45] Tong H., Umezawa N., Ye J., Ohno T., Electronic coupling assembly of semiconductor nanocrystals: self-narrowed band gap to promise solar energy utilization, *Energy & Environmental Science*, 4 (2011), 1684.
- [46] Lozada-Morales, R.; Zelaya-Angel, O.; Torres-Delgado, G., On the yellow-band emission in CdS films, *Applied Physics A Materials Science & Processing*, 73 (2001), 61-65.
- [47] Huang, L.; Yang, J.; Wang, X.; Han, J.; Han, H.; Li, C., Effects of surface modification on photocatalytic activity of CdS nanocrystals studied by photoluminescence spectroscopy, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15 (2013), 553-560.
- [48] Singh, V. K.; Chauhan, P.; Mishra, S. K.; Srivastava, R. K., Effect of indium doping and annealing photoconducting property of wurtzite type CdS, *Electronic Materials Letters*, 8 (2012), 295-299.
- [49] Thangadurai, P.; Balaji, S.; Manoharan, P. T., Surface modification of CdS quantum dots using thiols-structural and photophysical studies. *Nanotechnology*, 19 (2008), 435708.
- [50] Ahmad-Bitar, R. N., Effect of doping and heat treatment on the photoluminescence of CdS films deposited by spray pyrolysis, *Renewable Energy*, 19 (2000), 579-586.
- [51] Mokari, T.; Rothenberg, E., Selective growth of metal tips onto semiconductor quantum rods and tetrapods, *Science*, 304 (2004), 1787.
- [52] Vaquero, F.; Navarro, R. M.; Fierro, J. L. G., Influence of the solvent on the structure, morphology and performance for H₂ evolution of CdS photocatalysts prepared by solvothermal method, *Applied Catalysis B: Environmental*, 203 (2017), 753-767.
- [53] Vaquero, F.; Navarro, R. M.; Fierro, J. L. G., Evolution of the nanostructure of CdS using solvothermal synthesis at different temperature and its influence on the

- photoactivity for hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (2016), 11558-11567.
- [54] Bao, C.; Zhu, G.; Yang, J.; Liu, M.; Zhang, R.; Shen, X., Small molecular amine mediated synthesis of hydrophilic CdS nanorods and their photoelectrochemical water splitting performance, *Dalton Transactions*, 44 (2015), 1465-1472.
- [55] Li, Y.; Ding, Y.; Liao, H.; Qian, Y., Room temperature conversion route to nanocrystalline mercury chalcogenides HgE (E=S, Se, Te), *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 60 (1999), 965-968.
- [56] Das, K.; Panda, S. K.; Gorai, S.; Mishra, P.; Chaudhuri, S., Effect of Cu/In molar ratio on the microstructural and optical properties of microcrystalline CuInS₂ prepared by solvothermal route, *Materials Research Bulletin*, 43 (2008), 2742-2750.
- [57] Feng, J.; Han, J.; Zhao, X., Synthesis of CuInS₂ quantum dots on TiO₂ porous films by solvothermal method for absorption layer of solar cells, *Progress in Organic Coatings*, 64 (2009), 268-273.
- [58] Kudo, A.; Miseki, Y., Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting, *Chemical Society Reviews*, 38 (2009), 253-278.
- [59] Shen, S.; Guo, L.; Chen, X.; Ren, F.; Mao, S. S., Effect of Ag₂S on solar-driven photocatalytic hydrogen evolution of nanostructured CdS, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010), 7110-7115.
- [60] Reber, J.-F.; Rusek, M., Photochemical hydrogen production with platinized suspensions of cadmium sulfide and cadmium zinc sulfide modified by silver sulfide, *Journal of Physical Chemistry*, 90 (1986), 824-834.

CAPÍTULO 5



Efecto de las variables de preparación sobre la estructura y
fotoactividad de CdS modificado con Ag preparado
mediante síntesis solvotérmica

Capítulo 5

Efecto de las variables de preparación sobre la estructura y fotoactividad de CdS modificado con Ag preparado mediante síntesis solvotérmica

5.1. Introducción	176
5.2. Influencia de la fuente de azufre	178
5.2.1. Metodología experimental.....	179
5.2.2. Caracterización físicoquímica	179
5.2.2.1. <i>Análisis químico y textural</i>	179
5.2.2.2. <i>Difracción de rayos X</i>	183
5.2.2.3. <i>Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X</i>	187
5.2.2.4. <i>Espectroscopia UV-Vis</i>	189
5.2.2.5. <i>Fotoluminiscencia</i>	193
5.2.2.6. <i>Microscopía electrónica de barrido</i>	195
5.2.2.7. <i>Microscopía electrónica de transmisión</i>	196
5.2.3. Medidas de actividad fotocatalítica.....	200
5.2.4. Discusión	202
5.3. Influencia de la naturaleza del precursor de Cd²⁺	211
5.3.1. Metodología experimental.....	212
5.3.2. Caracterización físicoquímica	212
5.3.2.1. <i>Análisis químico y textural</i>	212
5.3.2.2. <i>Difracción de rayos X</i>	215
5.3.2.3. <i>Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X</i>	219
5.3.2.4. <i>Espectroscopia UV-vis</i>	221
5.3.2.5. <i>Fotoluminiscencia</i>	224
5.3.2.6. <i>Microscopía electrónica de barrido</i>	226
5.3.2.7. <i>Microscopía electrónica de transmisión</i>	227
5.3.3. Medidas de actividad fotocatalítica.....	229
5.3.4. Discusión	231
5.4. Influencia de la temperatura	236

5.4.1.	Metodología experimental.....	236
5.4.2.	Caracterización fisicoquímica	237
5.4.2.1.	<i>Análisis químico y textural</i>	237
5.4.2.2.	<i>Difracción de rayos X</i>	240
5.4.2.3.	<i>Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X</i>	246
5.4.2.4.	<i>Espectroscopia UV-vis</i>	249
5.4.2.5.	<i>Fotoluminiscencia</i>	253
5.4.2.6.	<i>Microscopía electrónica de transmisión</i>	255
5.4.3.	Medidas de actividad fotocatalítica	259
5.4.4.	Discusión.....	260
5.5.	Conclusiones	267
5.6.	Referencias bibliográficas	269

5

Efecto de las variables de preparación sobre la estructura y fotoactividad de CdS modificado con Ag preparado mediante síntesis solvotérmica

5.1. Introducción

En el capítulo anterior se concluyó que la co-sustitución de cationes trivalentes (Ga^{3+} , In^{3+}) con cationes de plata posibilita su inserción en la estructura del CdS debido a la compensación de cargas dentro de la red cristalina. Sin embargo, la formación de soluciones sólidas Ag-Ga o Ag-In mediante metodología solvotérmica no consiguió mejoras significativas en la fotoactividad del CdS por lo que, en este capítulo y en el resto de la presente tesis doctoral, se estudiará en detalle la modificación del CdS con plata. La selección de este elemento se debe a que la introducción del ión Ag^+ en la red del CdS genera cambios en su estructura electrónica a nivel de la banda de valencia que contribuyen a mejorar su fotoactividad. Este efecto ya ha sido descrito por otros autores como *Band Gap Narrowing Effect (BGN)* [1]], y ocurre como consecuencia de la aparición de nuevos estados electrónicos permitidos en las cercanías de la banda de valencia (Figura 5.1) que se manifiestan por la reducción aparente del band gap óptico, y por consiguiente, permite ampliar el intervalo de absorción del espectro solar.

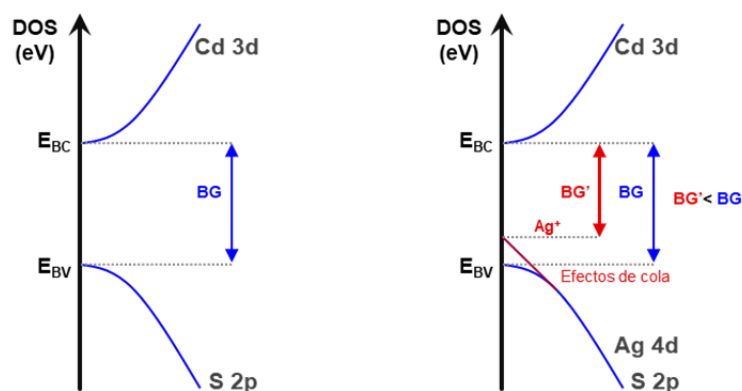


Figura 5.1. Esquema descriptivo del estrechamiento del band gap o efecto BGN al incorporar iones plata en la red del CdS

El empleo de plata como agente modificador del CdS ha suscitado interés en los últimos años dado que es un promotor de la fotoactividad más económico respecto al empleo de metales nobles (Au, Pd, Pt,...). Existen numerosos trabajos en la bibliografía que estudian la incorporación de plata mediante diversas metodologías en fotocatalizadores como TiO_2 , ZnO o ZnS [3]. Estos trabajos describen el efecto promotor de la plata y su papel al facilitar la separación y minimizar la recombinación de los portadores de carga en los fotocatalizadores. Sin embargo no existen en la bibliografía estudios sistemáticos acerca de cómo afectan las variables de síntesis solvotérmica en fotocatalizadores de CdS modificados con Ag.

Como se ha indicado en la introducción de la tesis doctoral, la modificación de las variables en la síntesis solvotérmica permite controlar la formación de las nanoestructuras de CdS. En este sentido, la experiencia previa de nuestro grupo de investigación ha demostrado que tanto la selección de los precursores como la temperatura de síntesis, son puntos clave en la preparación de fotocatalizadores basados en CdS pues definen su nanomorfología, estructura y por consiguiente su fotoactividad [9,10].

Por lo tanto, sobre esta base, y respaldado por la mejora de actividad observada en la muestra de CdS modificada con Ag y Ga descrita en el capítulo anterior, el presente capítulo explora en detalle el efecto que ejercen el estado y grado de inserción de las especies de plata sobre la estructura, morfología y fotoactividad de fotocatalizadores de CdS estudiando las siguientes variables en la síntesis solvotérmica: fuente de azufre, sal precursora de cadmio y temperatura.

5.2. Influencia de la fuente de azufre

La bibliografía acerca de la influencia de la naturaleza de la fuente de azufre sobre las características estructurales y fotocatalíticas del CdS es muy extensa y se han estudiado numerosos precursores de azufre de naturaleza orgánica e inorgánica para la preparación de CdS [11-17]. Entre los trabajos publicados, destaca el de Dalvand *et al.* [12], que estudió los cambios nanomorfológicos del CdS empleando azufre elemental y tiourea, y que obtuvo estructuras tipo nanobarra de diferente aspecto derivadas de la diferente velocidad de liberación de los iones S^{2-} en el medio. De forma similar, Li *et al.* [13] llevó a cabo un estudio incluyendo la preparación de CdS con Na_2S , que dio lugar a estructuras esféricas derivadas de la elevada concentración de iones S^{2-} en el medio que favorecen el crecimiento rápido y simétrico de las nanoestructuras de CdS. Otros precursores de naturaleza orgánica también han sido estudiados en la síntesis de CdS [13-16]. En el estudio de Phuruangrath *et al.* [16] se realiza una comparativa entre precursores como el sulfuro amónico, la tioacetamida, la tiourea y la tiosemicarbazida para la síntesis solvotérmica del CdS, observando diferencias en la longitud de las nanobarras de CdS obtenidas que derivan de la diferente velocidad de descomposición de la fuente de azufre empleada. Otros generadores de azufre como la L-cisteína [17] también han sido analizados ya que este tipo de precursor permite obtener diferentes tipos de nanoestructuras, monodimensionales y tridimensionales, modificando las condiciones de síntesis solvotérmica. En este caso la molécula tiene un doble papel, generadora de azufre y también como agente director de estructuración del crecimiento de las partículas de CdS.

Todos los estudios publicados se han centrado en los aspectos estructurales y nanomorfológicos de las partículas de CdS derivados del uso de diferentes tipos de precursores de azufre sin profundizar en su influencia en la fotoactividad. Por esta razón en este capítulo se estudia la influencia del precursor de azufre sobre la variación nanoestructural del CdS y sus efectos sobre la fotoactividad. Para ello se propone el empleo de tres fuentes de azufre para la preparación de fotocatalizadores basados en CdS: azufre elemental, tiourea y L-Cisteína. La selección de estos precursores se basa en su diferente velocidad de liberación de iones S^{2-} y su diferente capacidad para dirigir el crecimiento de las nanoestructuras de CdS que modificarán en diferente modo la morfología y fotoactividad de los fotocatalizadores obtenidos.

5.2.1. Metodología experimental

Se han preparado tres series de fotocatalizadores (CdS-X y AgCdS-X) con una relación atómica S:Cd=2. La selección de esta relación se fundamenta en resultados experimentales previos pero no incluidos en la tesis doctoral, así como en estudios bibliográficos sobre el efecto de la concentración de azufre [18,19] en los que se obtuvieron mejores resultados de actividad empleando bajas concentraciones de azufre. Se aplicó la metodología de síntesis solvotérmica, disolviendo los precursores de Cd y Ag (CdCl_2 y AgCH_3CO_2) en 100 mL de etilendiamina (EDA) junto con la fuente de azufre seleccionada. Tras la síntesis (120 °C, 12h), las muestras se sometieron a una etapa de lavado y secado a vacío (70 °C) para obtener los fotocatalizadores finales. En la Tabla 5.1 se indica la nomenclatura de las muestras preparadas en esta serie.

Tabla 5.1. Nomenclatura empleada en la serie de fotocatalizadores CdS-X y AgCdS-X para el estudio de la fuente de azufre

Fuente de Azufre	Referencias	Muestras modificadas con Ag^+
Azufre Elemental (S)	CdS-S	AgCdS-S
L-Cisteína (L)	CdS-L	AgCdS-L
Tiourea (T)	CdS-T	AgCdS-T

5.2.2. Caracterización fisicoquímica

5.2.2.1. Análisis químico y textural

En la Tabla 5.2 se recopilan los resultados de composición química superficial de todas las muestras obtenidos mediante análisis TXRF. A excepción de la muestra CdS-L cuya relación de coordinación Cd/S es prácticamente estequiométrica, el resto de muestras presentan defecto de cadmio a nivel superficial, siendo más acusado en las muestras modificadas con plata (AgCdS-X). Este déficit puede estar asociado a la presencia en superficie de etilendiamina residual, pues los ligandos de tipo amina pueden coordinarse con los iones Cd^{2+} de la superficie [20], sin embargo estudios previos en nuestro grupo de investigación han demostrado que la presencia del disolvente en superficie no afecta a la capacidad de absorción de luz del fotocatalizador. Las muestras AgCdS-X también presentan diferencias en la

concentración superficial de plata que desciende según la secuencia: AgCdS-T > AgCdS-L > AgCdS-S.

Tabla 5.2. Composición química superficial (% atómico y relaciones atómicas Cd/S y Ag/S) de los fotocatalizadores CdS-X y AgCdS-X determinada por TXRF

	CdS-S	AgCdS-S	CdS-L	AgCdS-L	CdS-T	AgCdS-T
%Cd	47.9	47.8	49.7	47.5	47.9	46
%S	52.1	51.8	50.3	51.7	52.1	50.5
%Ag	-	0.4	-	0.8	-	3.5
Cd/S	0.92	0.92	0.99	0.92	0.92	0.91
Ag/S	-	0.008	-	0.015	-	0.069

La caracterización textural de los fotocatalizadores de las series CdS-X y AgCdS-X se ha realizado a partir de las isothermas de adsorción/desorción de N₂ representadas en la Figura 5.2. A partir de las isothermas se ha determinado el área específica (método B.E.T.) y el diámetro de poro de las muestras cuyos valores se encuentran resumidos en la Tabla 5.3.

La forma de las isothermas no sufre variación entre muestras equivalentes de las series CdS-X y AgCdS-X, pero en cambio sí se observan diferencias entre las muestras dependiendo de la fuente de azufre empleada en su síntesis.

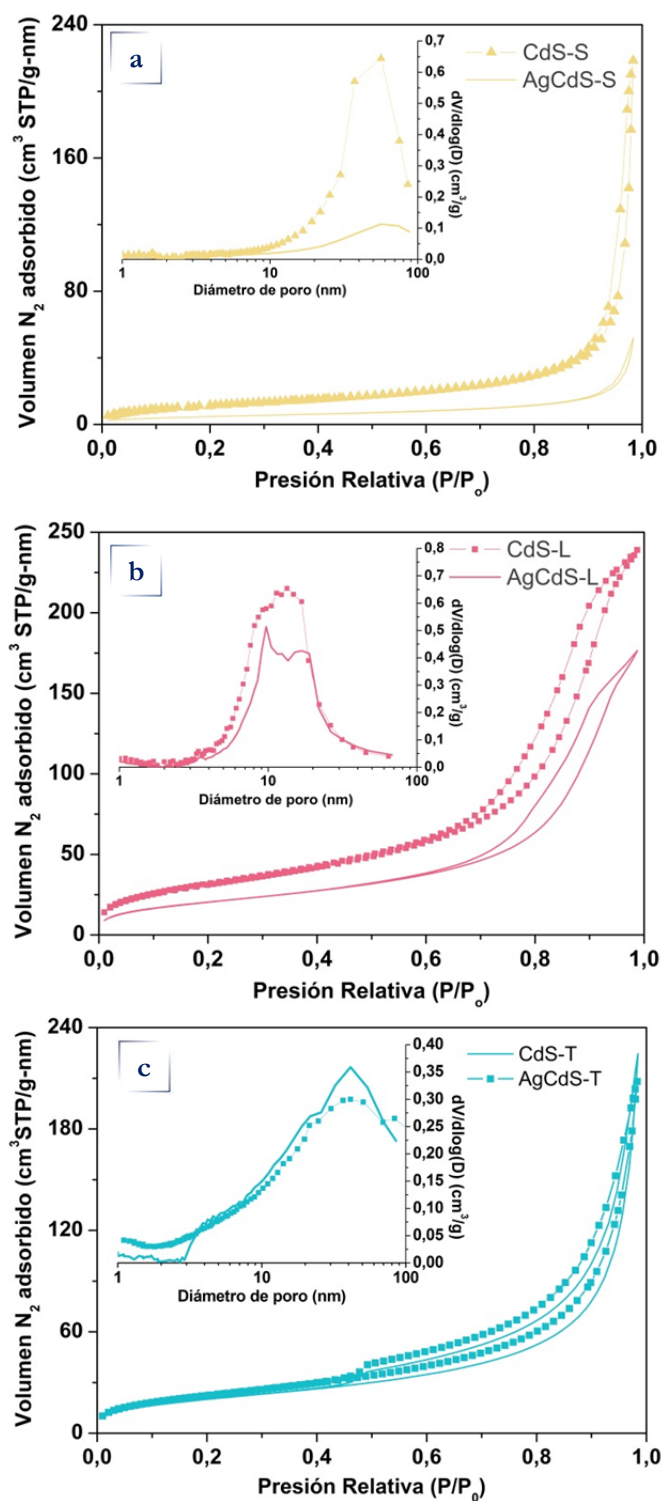


Figura 5.2. Isothermas de adsorción/desorción de N_2 y diámetro de poro de los fotocatalizadores CdS-X (símbolos) y AgCdS-X (líneas): a) Azufre elemental, b) L-Cisteína y c) Tiourea

En el caso de las muestras preparadas con azufre elemental (CdS-S y AgCdS-S, Figura 5.2a) el perfil de la isoterma es de tipo II en la que predominan los macroporos con tamaño alrededor de 50 nm (Tabla 5.3). El ciclo de histéresis es tipo H1 (inserción Figura 5.2a) indicativo de distribuciones de poro muy estrechas y de tamaño homogéneo. Las muestras preparadas con L-Cisteína (CdS-L y AgCdS-L, Figura 5.2b) presentan un perfil de adsorción tipo IV típico de estructuras en las que la red porosa se encuentra en el rango de los mesoporos (Tabla 5.3). La rama de desorción es paralela a la de adsorción, lo cual indica un ciclo de histéresis de tipo H1 como resultado de una distribución estrecha del tamaño de poro. Además existe una pequeña fracción de mesoporos de pequeño tamaño con morfología de tipo cuello de botella, tal y como se observa en la inserción de la Figura 5.2b. Tanto la muestra CdS-T como AgCdS-T (Figura 5.2c) presentan isothermas de adsorción de tipo II, pero a diferencia de lo que ocurre con las muestras preparadas con azufre elemental, existe una mayor contribución en el rango de los mesoporos. El ciclo de histéresis de tipo H3 corrobora este hecho, pues es típico de materiales con poros de tipo laminar que abarcan tamaños desde los meso- a los macroporos (inserción Figura 5.2c).

En la Tabla 5.3 se observa que el área específica de las muestras CdS-X varía en función de la fuente de azufre empleada en la síntesis. El precursor de azufre L-Cisteína genera estructuras de elevada área superficial (115.7 m²/g) respecto al empleo de la tiourea y el azufre elemental (73.7 y 42.8 m²/g, respectivamente). En cambio el efecto que el precursor de azufre ejerce es diferente en las muestras de la serie AgCdS-T. En esta serie se observa reducción del área superficial respecto de sus equivalentes CdS-X en las muestras preparadas con azufre elemental y L-Cisteína (17.7 y 75.7 m²/g, respectivamente) mientras que en el caso de la muestra preparada con tiourea, el área de la muestra de la serie AgCdS se incrementa respecto a su homóloga de la serie CdS-X (82.4 m²/g).

Tabla 5.3. Área específica B.E.T. (m^2/g) y diámetro medio de poro (nm) de los fotocatalizadores CdS-X y AgCdS-X obtenidas a partir las isothermas de adsorción de N_2

	Área específica B.E.T. (m^2/g)	Diámetro medio de poro (nm)
CdS-S	42.8	56.4
AgCdS-S	17.7	56.3
CdS-L	115.7	13.4
AgCdS-L	75.7	13.6
CdS-T	73.7	41.3
AgCdS-T	82.4	41.3

5.2.2.2. Difracción de rayos X

Los difractogramas de rayos X de las muestras de las series de fotocatalizadores CdS-X y AgCdS-X (Figura 5.3) presentan en todos casos las reflexiones principales correspondientes a la fase hexagonal de CdS (JCPDS: 01-077-2306) con crecimiento preferencial a lo largo de la dirección (002), a excepción de la muestra AgCdS-S en la que se produce un aumento de la cristalinidad a lo largo de la dirección (101). En el caso de las muestras AgCdS-T y AgCdS-L (Figura 5.3b) se observan también planos de reflexión asociados a la presencia de Ag₂S en fase monoclinica (JCPDS: 00-014-0072), cuya presencia es más intensa en la muestra AgCdS-T.

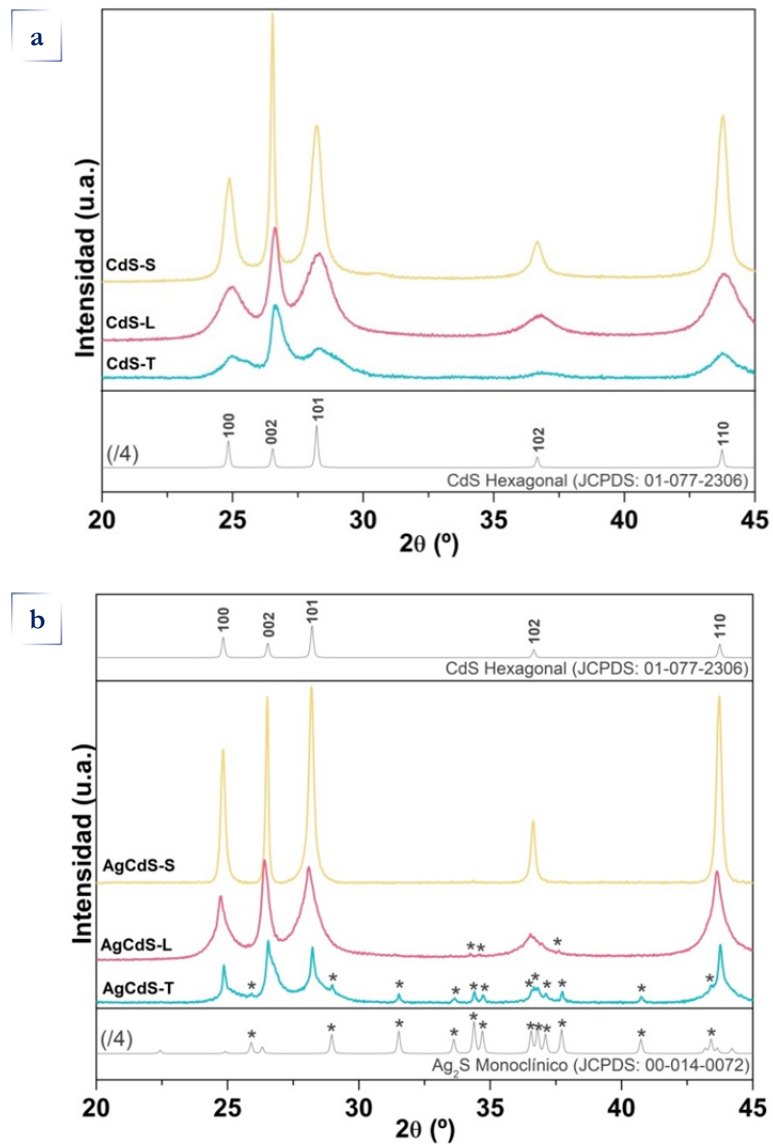


Figura 5.3. Perfiles XRD de los fotocatalizadores: (a) CdS-X y (b) AgCdS-X

Tal y como se aprecia en los difractogramas de la Figura 5.4, los planos de difracción de las muestras AgCdS-S y AgCdS-L se encuentran ligeramente desplazados hacia menor ángulo respecto de sus muestras de referencia CdS-X. Dicho desplazamiento puede atribuirse a la inserción de plata en la red cristalina del CdS (Figura 5.4 a y b), siendo más significativo en la muestra AgCdS-L. Sin embargo, el desplazamiento observado entre la muestra CdS-T y AgCdS-T (Figura 5.4c) puede ser también derivado de una alteración de las tensiones microreticulares del CdS como se observa en el análisis de tensiones de red que se realiza a continuación.

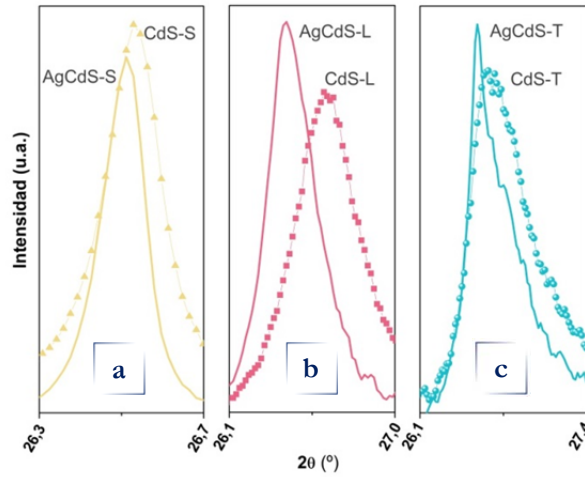


Figura 5.4. Desplazamiento relativo del pico de difracción principal de la fase hexagonal de CdS en las muestras AgCdS-X respecto de sus homólogos CdS-X: a) AgCdS-S, b) AgCdS-L y c) AgCdS-T

Las tensiones de red, dependiendo de su magnitud, pueden generar ligeros ensanchamientos en los picos de difracción, pudiendo cuantificarse mediante el método gráfico de Williamson-Hall (Figura 5.5). La pendiente resultante del ajuste lineal es el parámetro de tensión ϵ , cuyos valores se encuentran recogidos en la Tabla 5.4.

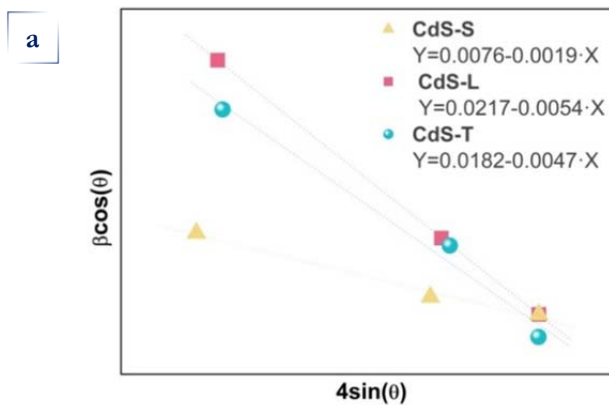


Figura 5.5. Cálculo del parámetro de tensión de red (ϵ) de los fotocatalizadores CdS-X (a) y AgCdS-X (b) mediante ajuste lineal por el método Williamson-Hall

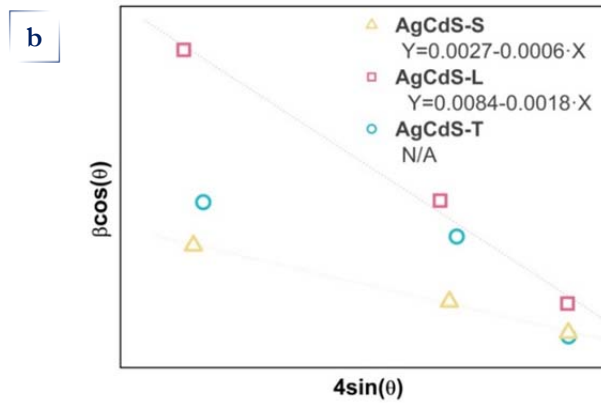


Figura 5.5. (Cont.). Cálculo del parámetro de tensión de red (ϵ) de los fotocatalizadores CdS-X (a) y AgCdS-X (b) mediante ajuste lineal por el método Williamson-Hall

La pendiente negativa indica que en todos los casos las tensiones en el cristal son de tipo compresivo. Las muestras CdS-X presentan mayor pendiente que sus homólogas AgCdS-X (Figura 5.5 y Tabla 5.4), lo que indica que la plata ejerce un efecto de compensación de las tensiones de red en las muestras AgCdS-S y AgCdS-L. Este hecho contrasta con las observaciones de otros autores en bibliografía [20]] que reportan el incremento de las tensiones de red al incorporar la plata en el CdS debido a las distorsiones que se generan en la red cristalina por las diferencias de carga y tamaño de los iones Ag^+ respecto del Cd^{2+} . En el caso de la muestra AgCdS-T no es posible evaluar el parámetro ϵ debido a que las tensiones calculadas en los tres planos principales de difracción (001), (002) (101) se desvían de la linealidad debido probablemente a la existencia de macro tensiones en la red cristalina.

Tabla 5.4. Tamaño de cristalita, intensidades relativas y parámetro de tensión de red de las muestras CdS-X y AgCdS-X obtenidas a partir del análisis XRD

	Dp (nm)	Intensidades relativas		Tensión de red
	002	$I_{(100)}/I_{(002)}$	$I_{(101)}/I_{(002)}$	$\epsilon (\cdot 10^{-3})$
CdS-S	65.1	0.38	0.56	-1.7
AgCdS-S	102.8	0.72	1.05	-0.6
CdS-L	16.4	0.55	0.81	-5.4
AgCdS-L	27.7	0.68	0.94	-1.8
CdS-T	17.4	0.30	0.41	-4.7
AgCdS-T	21.4	0.59	0.87	-

El tamaño de cristalita (D_p) de todas las muestras se ha calculado aplicando la ecuación de Scherrer al plano de difracción (002) de la fase hexagonal del CdS (Tabla 5.4). Los fotocatalizadores CdS-X exhiben un tamaño de cristalita inferior a sus análogas AgCdS-T, lo cual apunta a que la plata favorece el crecimiento a lo largo de la dirección (002). Además el precursor de azufre también ejerce cierta influencia sobre el desarrollo de las nanoestructuras, pues se observan diferencias en el tamaño de cristalita en función del precursor empleado. Las muestras preparadas con L-cisteína y tiourea son las que presentan menor desarrollo del tamaño de cristal, así como mayor tensión en la red cristalina (ϵ , Tabla 5.4), sin embargo el azufre elemental genera estructuras con elevado tamaño de cristalita y tensiones de red más reducidas.

5.2.2.3. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

La composición química superficial de los fotocatalizadores AgCdS-X se determinó a través de los espectros XPS obtenidos para las regiones Cd 3d, S 2p y Ag 3d (Figura 5.6), y cuyas energías de ligadura se recogen en la Tabla 5.5.

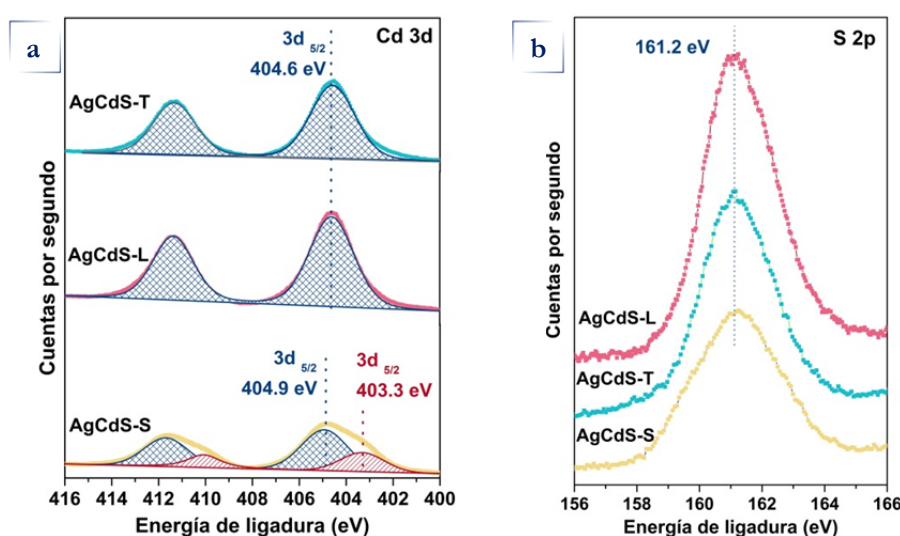


Figura 5.6. Espectros XPS de los fotocatalizadores AgCdS-X correspondientes a las regiones: (a) Cd 3d y (b) S 2p y (c) Ag 3d

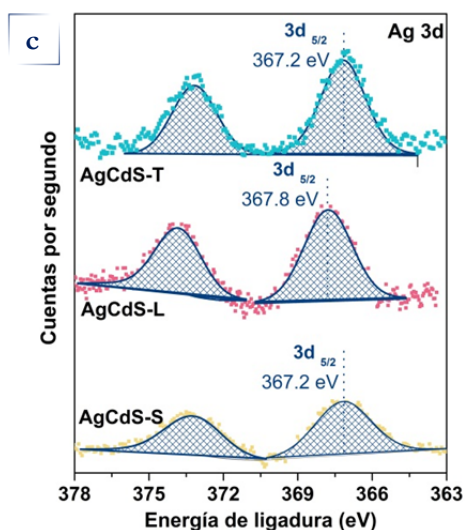


Figura 5.6. (Cont.). Espectros XPS de los fotocatalizadores AgCdS-X correspondientes a las regiones: (a) Cd 3d y (b) S 2p y (c) Ag 3d

Tabla 5.5. Energías de ligadura XPS de los niveles Cd 3d, Ag 3d y S 2p y porcentajes atómicos superficiales en los fotocatalizadores de las series CdS-X y AgCdS-X

	Cd 3d $5/2$	S 2p	Ag 3d $5/2$	% Cd	% S	% Ag
AgCdS-S	404.9 (70)/403.3 (30)	161.2	367.2	53.8	45.6	0.6
AgCdS-L	404.6	161.2	367.8	52.2	47.3	0.5
AgCdS-T	404.6	161.2	367.2	55.0	44.4	0.7

La energía de ligadura del nivel Cd 3d en todas las muestras se localiza a 404.6 eV, típico de la presencia de Cd²⁺ en el entorno del CdS [23]. La componente localizada a 403.3 eV en la muestra AgCdS, está asociada a la formación de especies de CdO en superficie [24]. El nivel S 2p en todas las muestras aparece a una energía de ligadura de 161.2 eV representativa de especies S²⁻ [25]. Las energías de ligadura del nivel Ag 3d en las muestras AgCdS-S y AgCdS-T se localizan a 367.2 eV, reflejando la presencia de especies de plata como Ag⁺ [25]. La muestra AgCdS-L mostró el nivel Ag 3d desplazado ligeramente hacia mayor energía de ligadura (367.8 eV) lo que puede adscribirse a diferencias en el tamaño de las partículas Ag₂S a causa de ligandos anclados en superficie (L-Cisteína), que generan efectos de confinamiento alterando el entorno electrónico del metal [23].

En la Tabla 5.5 también se recogen los porcentajes atómicos de Cd, S y Ag calculados a partir de las áreas de los espectros XPS y aplicando los correspondientes

factores de sensibilidad. La relación de coordinación Cd/S sufre ciertas modificaciones en función de la fuente de azufre empleada, mostrando una exposición de cadmio superficial que aumenta según la secuencia: AgCdS-L < AgCdS-S < AgCdS-T. La exposición superficial de Cd se encuentra en línea con las diferencias observadas en la exposición superficial de plata, pues a medida que aumenta la concentración de Ag en superficie aumenta la concentración de Cd.

5.2.2.4. Espectroscopia UV-Vis

En la Figura 5.7 se encuentran representados los espectros UV-Vis de acuerdo a la función de Kubelka-Munk para las muestras de las series de fotocatalizadores CdS-X (A) y AgCdS-X (B).

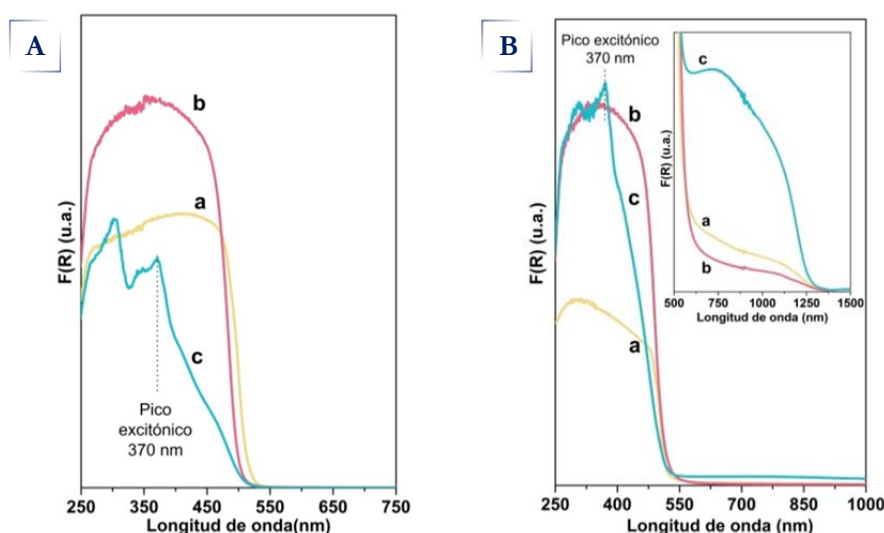


Figura 5.7. Espectros UV-vis de los fotocatalizadores CdS-X (A) y AgCdS-X (B) representados según la función de Kubelka Munk: (a) Azufre elemental, (b) L-Cisteína y (c) Tiourea

La definición del borde de absorción de los fotocatalizadores de las series CdS-X y AgCdS-X varía en función de la fuente de azufre empleada (Figura 5.7). Las muestras preparadas con L-Cisteína y azufre elemental presentan un perfil de absorción similar, con un borde de absorción más definido que las muestras preparadas con tiourea, lo que está en línea con la mayor cristalinidad de estas muestras de acuerdo a los resultados XRD (Figura 5.3). La posición del borde de absorción también varía desplazándose hacia mayores longitudes de onda según la secuencia: Tiourea (T) < L-Cisteína (L) < Azufre elemental (S). Las muestras CdS-T y AgCdS-T presentan además picos de absorción a baja longitud de onda (370 nm)

correspondientes a picos excitónicos asociados a dominios cristalinos de CdS con un tamaño inferior a 2.5 nm (puntos cuánticos, *quantum dots* (QD)). El tamaño de los QD para las muestras de las series CdS-T y AgCdS-T se ha calculado mediante la ecuación de Brus [26], obteniendo en ambos casos valores inferiores a 2.5 nm (1.78 nm y 1.81 nm, respectivamente).

Los fotocatalizadores de la serie AgCdS-X presentan además un segundo borde de absorción localizado en 1250 nm (inserción en Figura 5.7) que se debe a la absorción de luz sobre especies de sulfuro de plata segregado (Ag_2S). La intensidad de este hombro está en consonancia con los análisis XRD (Figura 5.3b) en los que la segregación de Ag_2S es más significativa en la muestra AgCdS-T.

El ancho de banda prohibida para todas las muestras (Tabla 5.6) se ha calculado a partir de la intersección con el eje x de la línea tangente a la pendiente trazada en el gráfico de Tauc (Figura 5.8). Se puede observar que en el caso de los fotocatalizadores CdS-X la muestra preparada con azufre elemental, CdS-S, es la que presenta un ancho de banda prohibida más estrecho (2.46 eV) respecto de las muestras preparadas con L-cisteína (CdS-L, 2.54 eV) y tiourea (CdS-T, 2.54 eV). De forma similar los fotocatalizadores de la serie AgCdS-X presentan un aumento en el ancho de banda siguiendo la misma secuencia: $\text{AgCdS-S} < \text{AgCdS-L} < \text{AgCdS-T}$.

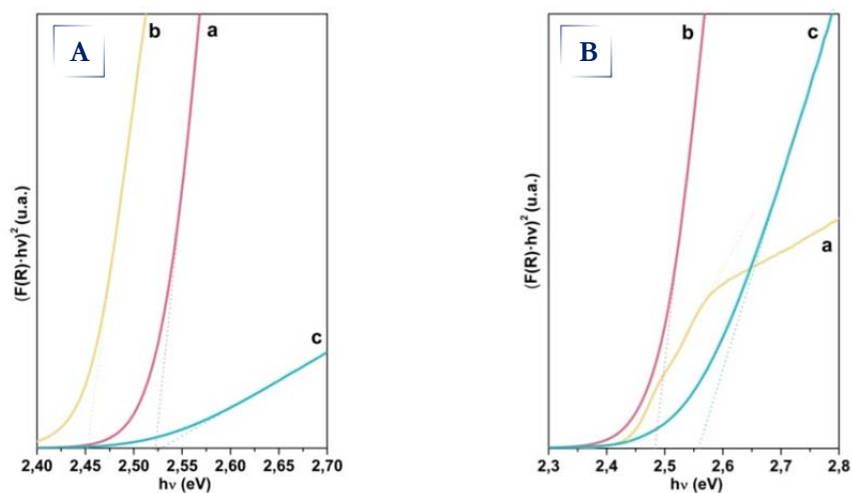


Figura 5.8. Representación de Tauc para los fotocatalizadores (A) CdS-X y (B) AgCdS-X: (a) Azufre elemental, (b) L-Cisteína y (c) Tiourea

Las diferencias en el valor del band gap de los fotocatalizadores CdS-X pueden derivarse de la diferente cristalinidad del CdS observada mediante XRD (Figura 5.3); sin embargo en los fotocatalizadores de la serie AgCdS-X su band gap puede estar

también influenciado por el posible efecto que los iones Ag pueden ejercer sobre la estructura electrónica del CdS ya que estos iones pueden generar nuevos estados electrónicos permitidos en las cercanías de la banda de valencia, promoviendo así el efecto de estrechamiento del band gap. Sin embargo en la muestra AgCdS-T se observó una mayor segregación de Ag₂S junto con un ensanchamiento del band gap. Dicho incremento puede ser consecuencia de la baja cristalinidad del CdS en esta muestra con dominios cristalinos de pequeño tamaño que producen efectos débiles de confinamiento cuántico [27].

Tabla 5.6. Valor del band gap y energía de Urbach para los fotocatalizadores de las series CdS-X y AgCdS-X calculados a partir de los datos obtenidos mediante el análisis UV-vis

	Band Gap (eV)	Eu (meV)
CdS-S	2.46	38.6
AgCdS-S	2.44	64.9
CdS-L	2.54	44.6
AgCdS-L	2.49	82.2
CdS-T	2.54	54.9
AgCdS-T	2.56	108.5

La relación entre cristalinidad y propiedades ópticas se ha establecido a través de los valores de la energía de Urbach (parámetro Eu, Tabla 5.6). En ambos casos dicho parámetro varía en función de la fuente de azufre empleada siguiendo la secuencia: Azufre elemental < L- Cisteína < Tiourea, en línea con los análisis XRD. La energía de Urbach es mayor en las muestras AgCdS-X respecto a las referencias CdS-X debido a la alteración de los estados electrónicos que genera la presencia de plata en las cercanías de los bordes de absorción. En el caso de las muestras AgCdS-S y AgCdS-L (Figura 5.9 a y b), se observa un perfil paralelo al de sus referencias, con un ligero efecto de cola producido por la inserción de Ag⁺ en la estructura del CdS. En el caso de la muestra AgCdS-T, se aprecia un hombro prominente respecto al fotocatalizador CdS-T (Figura 5.9c), lo que se encuentra en línea con la segregación de Ag₂S observada por XRD.

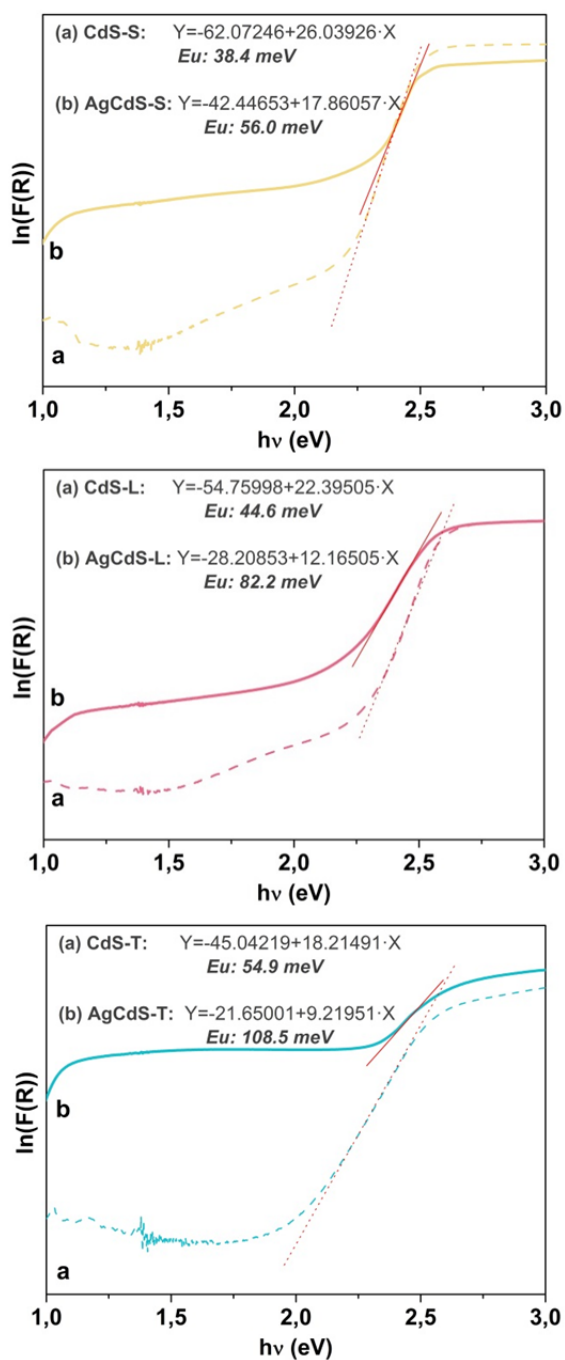


Figura 5.9. Determinación gráfica de las colas de Urbach para los fotocatalizadores preparados con azufre elemental (a), L-Cisteína (b) y Tiourea (c)

5.2.2.5. Fotoluminiscencia

Los espectros de fotoluminiscencia de los fotocatalizadores de las series CdS-X y AgCdS-X se encuentran representados en la Figura 5.10 y se han deconvolucionado de acuerdo a la metodología descrita en el Capítulo 3.

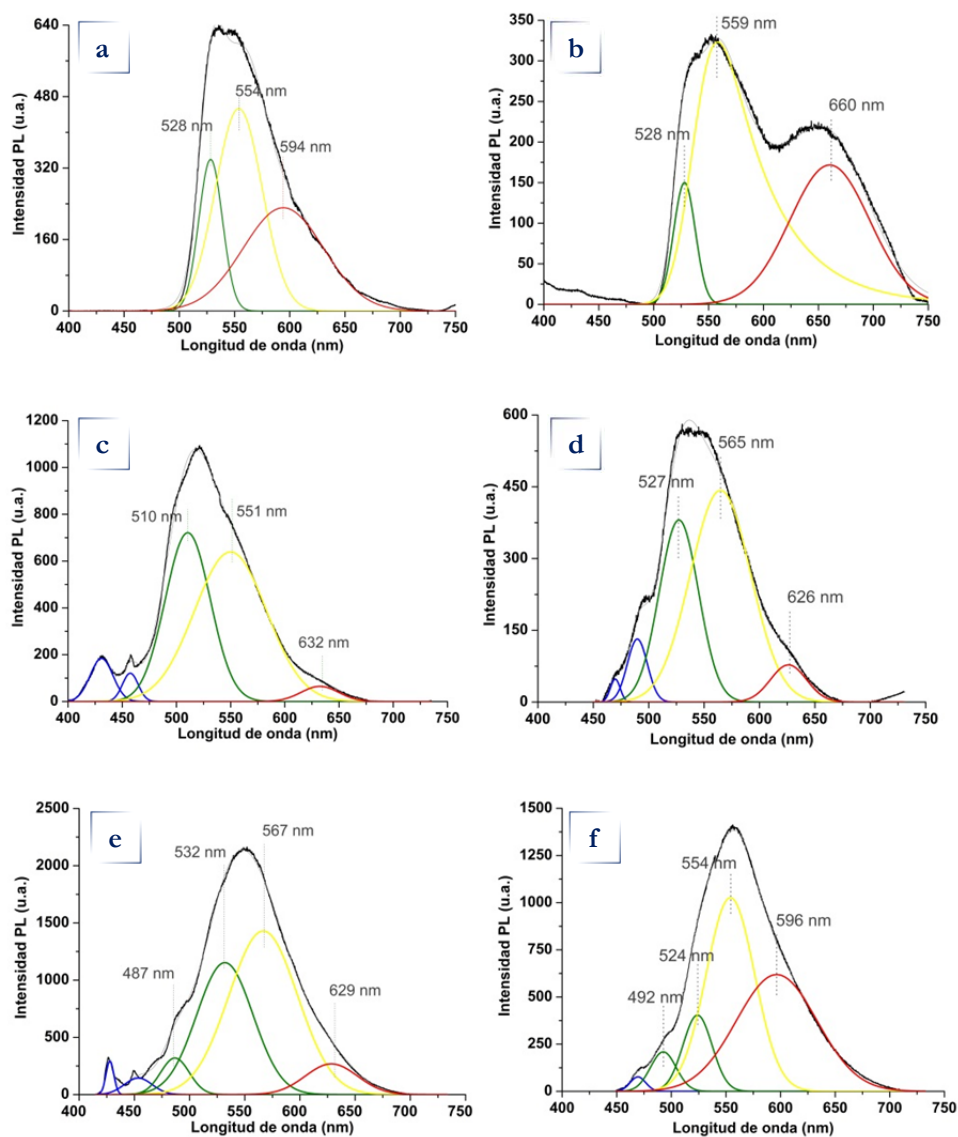


Figura 5.10. Espectros PL obtenidos para los fotocatalizadores: a) CdS-S, b) AgCdS-S, c) CdS-L, d) AgCdS-L, e) CdS-T y f) AgCdS-T

La intensidad de los espectros PL en los fotocatalizadores de la serie AgCdS-X (Figura 5.10 b, d y f) es inferior a la presentada por sus equivalentes en la serie CdS-X (Figura 5.10 a, c y e), lo que indica que la adición de plata produce cambios

significativos en los fenómenos de recombinación de cargas. El tipo de fuente de azufre utilizada en la preparación de los fotocatalizadores también afecta a su intensidad PL que disminuye siguiendo la secuencia: tiourea > L-Cisteína > azufre elemental. Esta secuencia está en línea con la variación de cristalinidad de las muestras observadas mediante XRD para las que un menor grado de cristalinidad favorece los fenómenos de recombinación de los portadores de carga.

Los espectros PL correspondientes a CdS-S y AgCdS-S (Figura 5.10 a y b) presentan bandas de PL asociadas a las transiciones electrónicas del band gap (528 nm) y defectos superficiales asociados a vacantes de cadmio (554 y 559 nm) y azufre (594 y 660 nm)[28]. En el caso del fotocatalizador AgCdS-S la banda de emisión localizada a 660 nm es muy intensa pudiendo relacionarse con la presencia de niveles aceptores cercanos a la banda de valencia que se generan al producirse la inserción de Ag^+ en la red del CdS [29]. En este proceso pueden generarse vacantes de azufre que también contribuyen a la emisión PL en esta región.

La intensidad PL de estas muestras es considerablemente inferior a la presentada por los fotocatalizadores preparados con L-Cisteína (Figura 5.10 c y d) y Tiourea (Figura 5.10 e y f). Los fotocatalizadores preparados con L-Cisteína (Figura 5.10) presentan bandas de PL por debajo de 500 nm. Dado que no se han observado picos excitónicos por UV-Vis (Figura 5.7) es probable que estas bandas se deban a la existencia de especies adsorbidas sobre la superficie del CdS que emiten en ese intervalo del espectro. Una posibilidad puede ser la adsorción de L-Cisteína en superficie a través de grupos funcionales afines a complejarse con el Cd superficial como se ha descrito en estudios previos de literatura [30,31]. En estas muestras también se registran emisiones localizadas en el intervalo comprendido entre 510 y 527 nm que se asocian al salto energético correspondiente al ancho de banda. Estas emisiones se desplazan a mayor longitud de onda en el caso de la muestra AgCdS-L de acuerdo a su menor bandgap-respecto a su equivalente CdS-L.

Las muestras preparadas con Tiourea (CdS-T y AgCdS-T, Figura 5.10 e y f, respectivamente) exhiben bandas de luminiscencia por debajo de 500 nm, al igual que las muestras preparadas con L-Cisteína; sin embargo en este caso pueden atribuirse a la presencia de estructuras tipo QD (Figura 5.7). La posición de las emisiones PL relativas a las transiciones electrónicas entre bandas se desplaza hacia menores longitudes de onda en el caso de AgCdS-T respecto a su homólogo CdS-T de acuerdo

al ensanchamiento del ancho de banda observado en los espectros UV-Vis. La banda de emisión a 614 nm en la muestra AgCdS-T está asociada a la presencia de vacantes de azufre derivadas de la formación de la heterounión Ag₂S-CdS [32].

5.2.2.6. Microscopía electrónica de barrido

El análisis nanomorfológico mediante SEM (Figura 5.11) mostró diferencias evidentes en la nanoestructuración de los fotocatalizadores de las series CdS-X y AgCdS-X en función de tipo del precursor de azufre empleado en su síntesis.

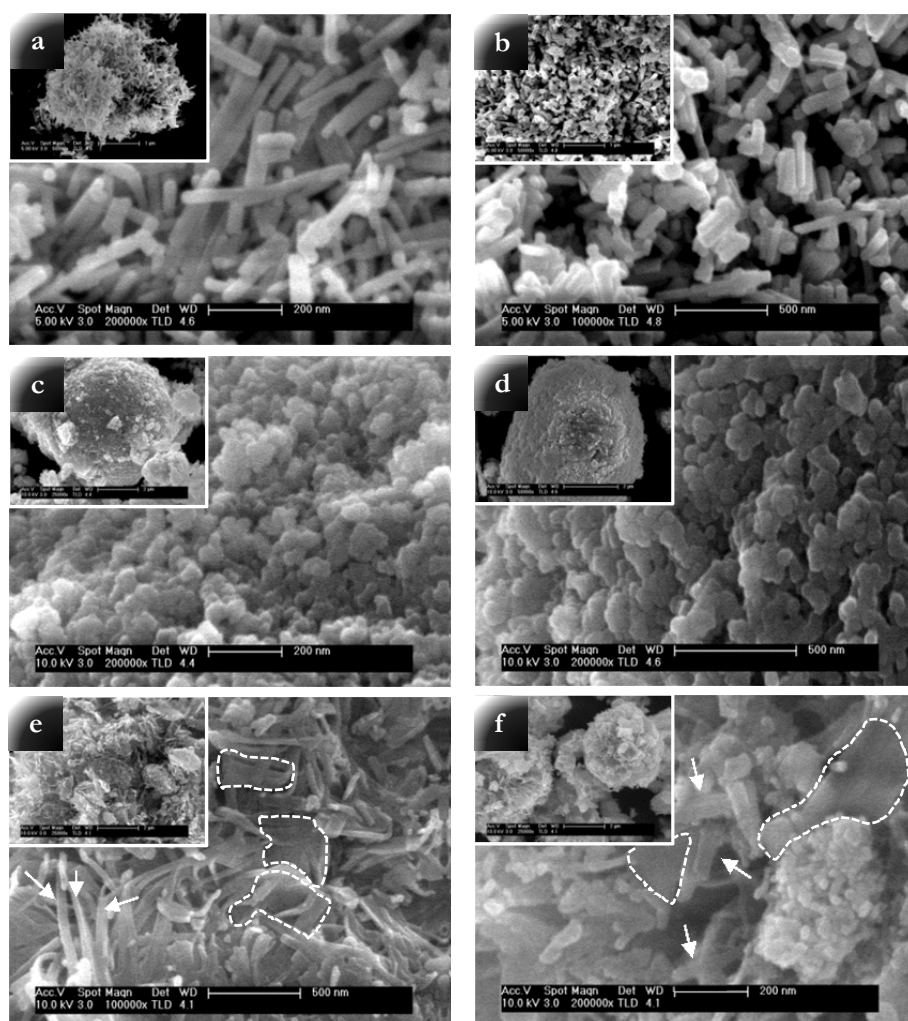


Figura 5.11. Imágenes SEM de los fotocatalizadores: a) CdS-S, b) AgCdS-S, c) CdS-L, d) AgCdS-L, e) CdS-T y f) AgCdS-T

Los fotocatalizadores preparados con azufre elemental presentan estructuras CdS de tipo nanobarra homogéneas en cuanto a tamaño y dispersión (Figura 5.11a) y

ancladas a estructuras no longitudinales en el caso de la muestra con Ag (AgCdS-S, Figura 5.11b). Los fotocatalizadores preparados con L-Cisteína (Figura 5.11 c y d) presentan en cambio una morfología basada en estructuras de tipo esférico formando agregados globulares, en línea con las observaciones de Chowdhury *et al.* [34]. Los fotocatalizadores preparados con tiourea (CdS-T y AgCdS-T Figura 5.11 e y f) presentan una nanomorfología compuesta mayoritariamente por estructuras filamentosas (señaladas por flechas) y agregados laminares (señaladas por regiones punteadas). Se observa menor desarrollo relativo de las estructuras filamentosas en la muestra con Ag respecto de su referencia CdS-T.

5.2.2.7. Microscopía electrónica de transmisión

Las microfotografías TEM de los fotocatalizadores de las series CdS-X y AgCdS-X corroboran la diferente nanomorfología de las muestras previamente observada mediante SEM.

El fotocatalizador CdS-S presenta estructuras con morfología de tipo nanobarra (Figura 5.12a) con menor longitud y anchura respecto a la muestra dopada con plata (Tabla 5.7). La muestra AgCdS-S (Figura 5.12b), presentan un mayor desarrollo de nanobarras de mayor longitud y anchura (Tabla 5.7) en línea con los resultados previos de difracción de rayos X. Al igual que lo observado en las imágenes SEM, la muestra AgCdS-S presenta nanobarras en combinación con estructuras irregulares que parecen actuar como bases de crecimiento de las nanobarras de CdS. Se analizaron las regiones correspondientes a las nanobarras (región FFT I) y a las estructuras irregulares (región FFT II) presentes en la muestra AgCdS-S (Figura 5.12) aplicando el análisis FFT (*Fast Fourier Transform*) para obtener su patrón de difracción (DDP, *Digital Diffraction Pattern*) correspondiente (figura c y d). La región FFT I (Figura 5.12c) muestra la orientación de la partícula a lo largo del eje de zona [110] de la fase CdS, pudiéndose identificar la distancia interplanar correspondiente al plano (002). La región FFT II por el contrario (Figura 5.12d) presenta un ligero incremento del espaciado interplanar (002), que puede ser consecuencia de la presencia de plata en determinados puntos de la red del CdS que genera distorsiones del cristal debido al mayor radio iónico de los iones plata respecto de los iones cadmio (1.05 Å y 0.85 Å, respectivamente). Estos resultados indican que en la muestra AgCdS-S la plata se

localiza mayoritariamente en estructuras irregulares que actúan como centros de crecimiento de las nanobarras de CdS [33,35].

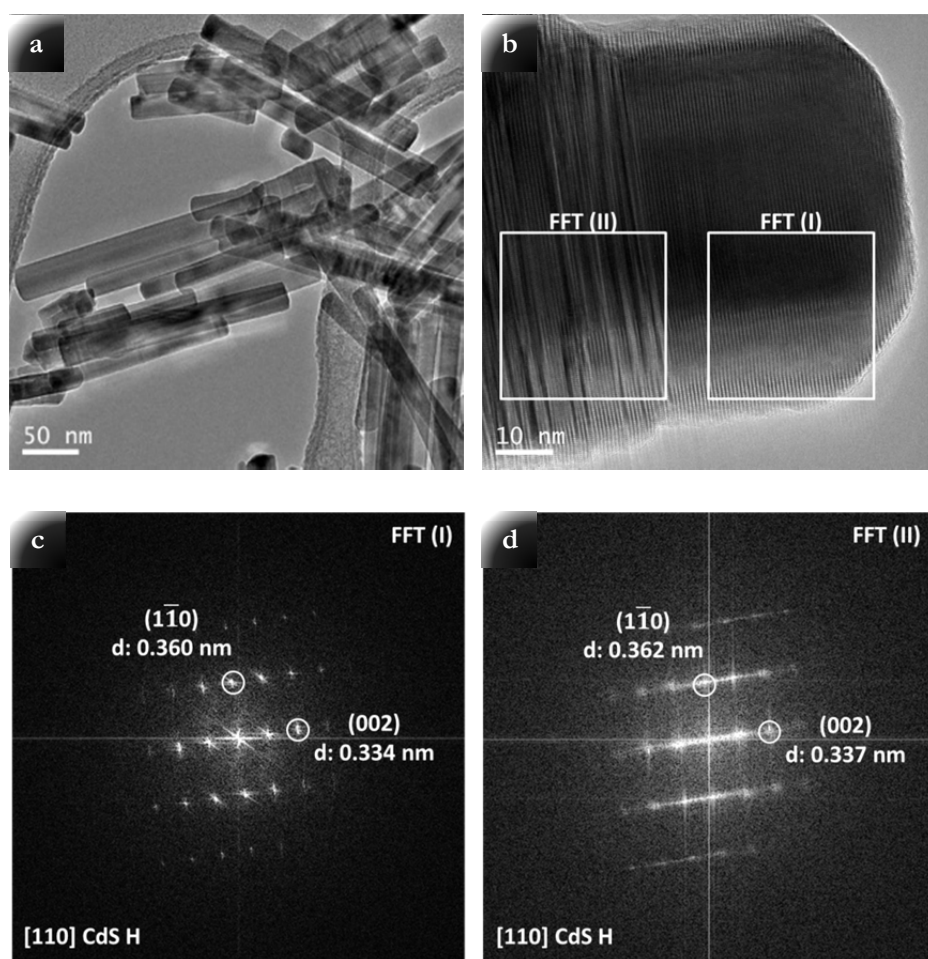


Figura 5.12. Imagen HR-TEM correspondiente al fotocatalizador CdS-S (a), AgCdS-S (b) y análisis FFT de las regiones FFT I y FFT II para la determinación de los planos cristalinos (c y d) de la muestra AgCdS-S

Los fotocatalizadores preparados con L-Cisteína (Figura 5.13) muestran una morfología de tipo nanobarra menos desarrollada en relación a lo observado en las muestras preparadas con azufre elemental (Figura 5.12) que queda reflejado en la diferente relación de aspecto entre ambas series (Tabla 5.7).

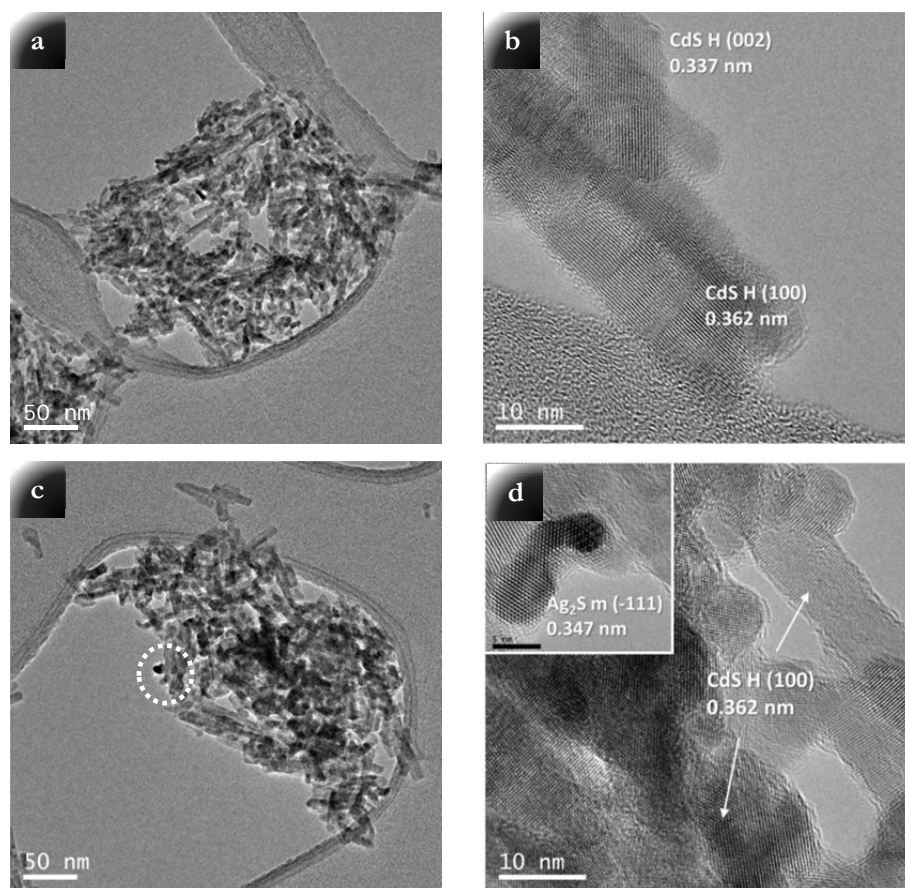


Figura 5.13. Imágenes TEM y HRTEM mostrando la nanoestructuración de los fotocatalizadores: (a y b) CdS-L y (c y d) AgCdS-L

Las distancias interplanares de las partículas de CdS en la muestra CdS-L (Figura 5.13b) se corresponden con los valores esperados para la fase hexagonal del CdS ($d_{002}=0.337\text{nm}$). En el caso del fotocatalizador con Ag, AgCdS-L, se distinguen regiones en las que se produce un ligero aumento del espaciado interplanar ($d_{100}=0.367\text{ nm}$, Figura 5.13d) que está de acuerdo con los resultados de XRD que mostraron cierta inserción de plata con expansión de la red cristalina del CdS. Además de estas regiones se han detectado otras (marcadas con círculo en la Figura 5.13c) en las que la plata se ha segregado como Ag_2S ($d_{111}=0.347\text{ nm}$, inserción Figura 5.13d).

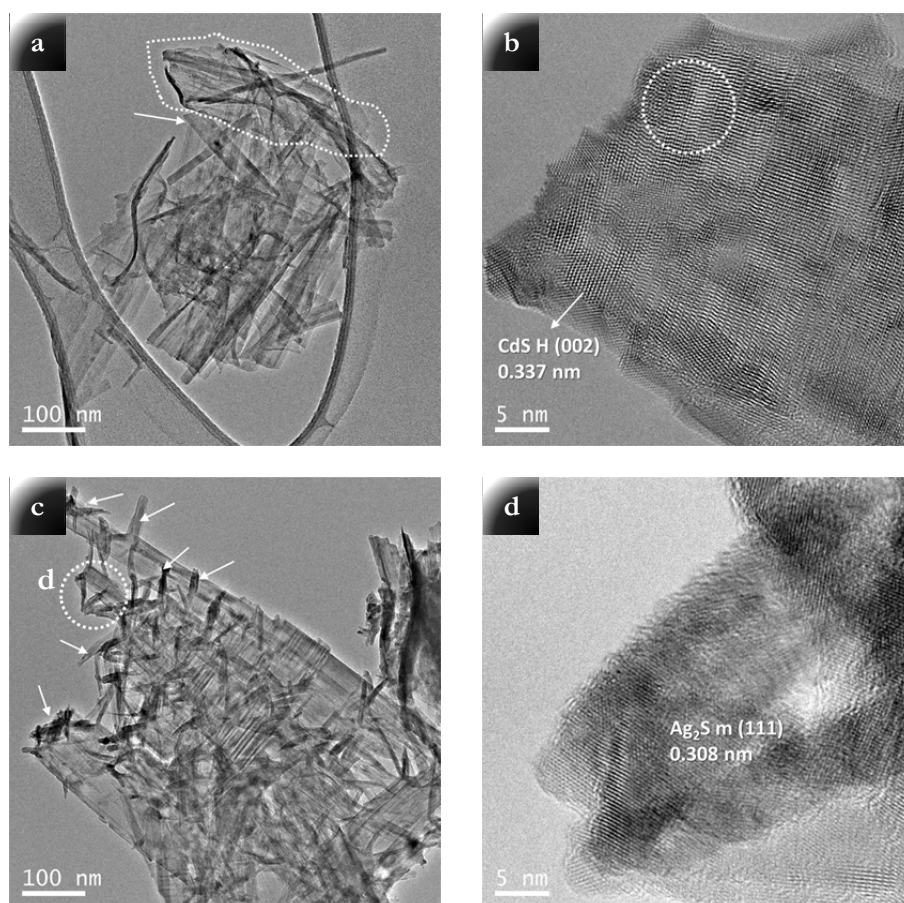


Figura 5.14. Imágenes TEM y HRTEM mostrando la nanoestructuración de los fotocatalizadores: (a) CdS-T y (b) AgCdS-T

Las muestras preparadas con tiourea (CdS-T y AgCdS-T, Figura 5.14) presentan una morfología diferente a la observada en las muestras preparadas con azufre elemental y L-Cisteína. La muestra CdS-T presenta estructuras de tipo laminar (línea punteada en Figura 5.14a) a partir de las cuales se erigen estructuras filamentosas de tipo nanobarra (flechas en la Figura 5.14a). Las distancias interplanares medidas en las estructuras de tipo nanobarra (Figura 5.14b) se corresponden con el plano 002 de la fase hexagonal del CdS ($d_{002}=0.337$ nm). Sin embargo, el grado de ordenamiento en las nanobarras es bajo, dando lugar a dominios cristalinos de pequeño tamaño junto con regiones en las que se producen defectos en el apilamiento de los planos (región punteada en Figura 5.14b). La muestra AgCdS-T presenta mayor desarrollo de las estructuras filamentosas de CdS tipo nanobarra, sobre las cuales se observan estructuras de menor tamaño (flechas en la Figura 5.14c) cuyas distancias interplanares se corresponden con las del plano (111) del Ag_2S (Figura 5.14d). Dada la irregularidad

en la morfología de estas muestras, no ha sido posible medir la distribución de longitud y anchura en los fotocatalizadores CdS-T y AgCdS-T, sin embargo el desarrollo de las nanobarras es comparable al obtenido en la serie preparada con azufre elemental.

Tabla 5.7. Longitud, anchura y relación de aspecto de las nanoestructuras existentes en los fotocatalizadores de las series CdS-X y AgCdS-X obtenidas a partir de las imágenes TEM

	Longitud media (nm)	Anchura media (nm)	Relación aspecto (Longitud/Anchura)
CdS-S	91	20	4.5
AgCdS-S	178	43	4.1
CdS-L	23	6	3.8
AgCdS-L	21	6.4	3.3

5.2.3. Medidas de actividad fotocatalítica

En la Tabla 5.8 se recogen los resultados de producción de hidrógeno (μmol) obtenidos para los fotocatalizadores de las series CdS-X y AgCdS-X a partir de las soluciones acuosas que contienen los agentes de sacrificio $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$. También se recogen los valores de rendimiento cuántico aparente (AQY, %) calculados según la ecuación descrita en el capítulo de Metodología.

Tabla 5.8. Producción de hidrógeno, rendimiento cuántico aparente e incremento relativo de actividad sobre los fotocatalizadores de las series CdS-X y AgCdS-X

	Producción de hidrógeno (μmol)	Rendimiento cuántico aparente (AQY, %)	Actividad relativa AgCdS-X/CdS-X
CdS-S	0.39 ± 0.08	0.001	14.3
AgCdS-S	5.60 ± 1.05	0.015	
CdS-L	2.70 ± 0.60	0.007	3.9
AgCdS-L	10.6 ± 1.2	0.029	
CdS-T	8.0 ± 0.67	0.022	4.6
AgCdS-T	36.9 ± 1.92	0.102	

El fotocatalizador más activo y con mayor rendimiento cuántico de la serie CdS-X ha sido el preparado con tiourea (CdS-T, 8 μmol), seguido por el fotocatalizador

preparado con L-cisteína (CdS-L, 2.70 μmol) y finalmente la muestra menos activa que fue la preparada con azufre elemental (CdS-S, 0.39 μmol). La misma secuencia de actividad se observó para los fotocatalizadores de la serie AgCdS-X: AgCdS-T > AgCdS-L > AgCdS-S. Los fotocatalizadores de esta serie presentan mayor fotoactividad que sus equivalentes de la serie CdS-X (Tabla 5.8). El aumento relativo de actividad de las muestras AgCdS-X con respecto a sus equivalentes CdS-X es más acusado en el caso de los fotocatalizadores preparados con azufre elemental mientras que se modera para las muestras preparadas con L-Cisteína y tiourea.

La representación de la fotoactividad normalizada por unidad de superficie (Figura 5.15) refleja variación de fotoactividad entre las muestras, lo que indica que existen factores adicionales a la superficie específica que determinan su fotoactividad. Además, las diferencias de fotoactividad en las muestras AgCdS-X respecto de sus equivalentes CdS-X son consecuencia de los cambios morfológicos y estructurales asociados a la presencia de Ag, como se analiza en detalle en el siguiente apartado.

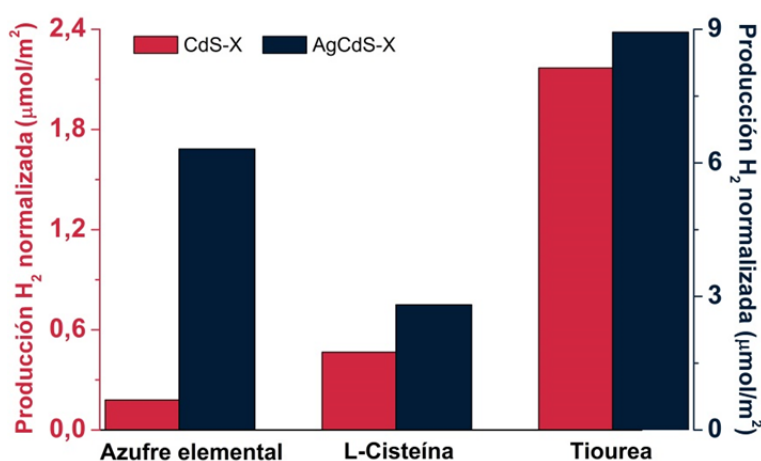


Figura 5.15. Producción de hidrógeno normalizada por unidad de área de los fotocatalizadores de las series CdS-X (rojo) y AgCdS-X (azul) (irradiación con lámpara de Xe de 150W, 50 mg de fotocatalizador en 150 mL 0.05M Na₂S/ 0.02M Na₂SO₃)

5.2.4. Discusión

Los resultados de caracterización fisicoquímica de los fotocatalizadores de las series CdS-X y AgCdS-X han mostrado el notable efecto que tanto la fuente de azufre como la presencia de Ag ejercen sobre la nanomorfología y estructura de las especies de CdS. Para analizar estos efectos hay que tener en cuenta el mecanismo de formación del CdS, que se ha descrito en anteriores capítulos (según el modelo SCMT,[10,36]) y que consta de las siguientes etapas:

1. Formación de complejos metálicos Cd^{2+}
2. Formación del complejos metálicos Ag^+
3. Liberación de iones S^{2-} al medio de reacción
4. Nucleación y crecimiento de las nanoestructuras CdS y Ag-CdS

Tanto la EDA como los precursores tiourea y L-cisteína poseen carácter quelante, lo que les permite coordinarse con los cationes Cd^{2+} y Ag^+ para formar complejos metálicos [37-40]. Las diferencias en las constantes de formación de estos complejos metálicos (Tabla 5.9) definen su estabilidad afectando de diferente forma a la etapa de nucleación.

Tabla 5.9. Constantes de formación de complejos metal-EDA, metal-L-Cisteína y metal -Tiourea

Agente complejante	Log k	
	Cd^{2+}	Ag^+
EDA	10.09	4.7
Tiourea	1.6	7.4
L-Cisteína	19.63	11.4

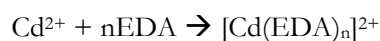
La influencia de la fuente de azufre sobre la formación de iones S^{2-} necesarios para la precipitación solvotérmica del CdS ha sido reportado en varios trabajos publicados en bibliografía [13,16,41]. Entre ellos destaca el trabajo de Li *et al.* [13] que observa diferencias en la morfología de las nanoestructuras de CdS asociados a la diferente velocidad de liberación de iones S^{2-} generados a partir del azufre elemental y la tiourea. En línea con ese trabajo se encuentran los resultados obtenidos en este capítulo para los que la probable variación en la velocidad de liberación de los iones S^{2-} a partir de los diferentes precursores de azufre empleados, condiciona la morfología de las estructuras de CdS obtenidas. A partir de esta hipótesis se plantean

los siguientes mecanismos para cada uno de los precursores de azufre estudiados en este apartado:

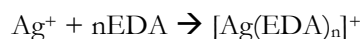
- **Mecanismo de formación con azufre elemental:**

El mecanismo de formación de CdS empleando etilendiamina (EDA) se basa en el modelo SCMT (de moldeado por coordinación molecular, *Solvent Coordination Molecular Template*) [10,36], en el que el disolvente actúa como agente director de la estructura, y que comprende las siguientes etapas:

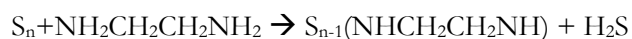
1. Formación del complejo Cd-EDA:



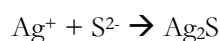
2. Formación del complejo Ag-EDA:



3. Ataque nucleofílico de la EDA sobre el azufre elemental para liberar S^{2-} :



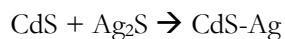
4. Precipitación del Ag_2S al reaccionar los cationes Ag^+ con los iones S^{2-} :



5. Nucleación del CdS recubierto con EDA formando nanobarras (1D):



6. Formación de sulfuros mixtos CdS-Ag a partir de los sulfuros Ag_2S y CdS:



En las etapas iniciales (1 y 2), la etilendiamina (EDA) compleja los cationes metálicos para formar las especies $[\text{Ag}(\text{EDA})_2]^+$ y $[\text{Cd}(\text{EDA})_2]^{2+}$. Por otro lado, la EDA tiene la capacidad de reducir el azufre elemental (S_n) para generar aniones S^{2-} (etapa 3) y polianiones de azufre [42], (de tonalidad verdosa, Figura 5.16.



Figura 5.16. *Imagen captada durante la síntesis de las muestras CdS-X y AgCdS-X donde se observa el cambio de coloración debida a la reducción del azufre elemental con la etilendiamina.*

Dado que la estabilidad del complejo $[\text{Ag}(\text{EDA})_2]^+$ ($K=10^{4.7}$) es mucho menor que la correspondiente al complejo $[\text{Cd}(\text{EDA})_2]^{2+}$ ($K=10^{10.1}$) [35] y la solubilidad del Ag_2S es mucho menor que la del CdS ($K_{\text{sp}} \text{Ag}_2\text{S}=6.3 \cdot 10^{-50}$; $K_{\text{sp}} \text{CdS}=8 \cdot 10^{-27}$) se produce la precipitación fraccionada de los iones Ag^+ y Cd^{2+} con los aniones S^{2-} . En primer lugar se produce la nucleación-precipitación del Ag_2S (Ec.4) tras la generación de los aniones S^{2-} . El Ag_2S es un semiconductor particular desde el punto de vista estructural puesto que los cationes Ag^+ gozan de elevada movilidad y pueden difundir hacia la superficie, dejando vacantes S^{2-} [33]. Esta característica hace que determinados planos de su estructura permitan la introducción de otros elementos en su red cristalina. En nuestro caso, la coexistencia de iones Ag^+ y Cd^{2+} permitiría la fácil inserción del Cd en la estructura del sulfuro de plata teniendo en cuenta el menor radio iónico del Cd^{2+} (0.85 Å) respecto del catión Ag^+ (1.05 Å). Estas estructuras servirían de base para el crecimiento posterior del CdS a medida que se liberan los iones Cd. De los resultados de los análisis XRD y TEM (Figura 5.3 b y Figura 5.12, respectivamente), se observa que el grado de inserción de Ag en la estructura del CdS en la muestra AgCdS-S es elevado. En esta muestra se distinguen zonas de coexistencia de ambos sulfuros con zonas en las que se han modificado las distancias de los planos (100) y (002) del CdS. Estudios en bibliografía [33] han señalado que el Ag_2S posee la capacidad de generar estructuras secundarias a partir de su red cristalina, dado que los átomos de Ag^+ poseen una elevada movilidad en el cristal, difundiéndose hacia la superficie y dejando vacantes S^{2-} que pueden ser ocupadas, en este caso, por cationes Cd^{2+} . De ese modo, se obtiene una fase irregular en la que átomos de cadmio y plata se intercalan en la red formando un sulfuro mixto que actúa como punto de crecimiento de las nanobarras.

Tras la fase de nucleación, se inicia el crecimiento y desarrollo de las nanobarras de CdS acorde al mecanismo de maduración de Ostwald [44], mediante el cual las estructuras se desarrollan por agregación de los núcleos para formar estructuras bidimensionales de tipo laminar. Estas estructuras laminares se desestabilizan con el incremento de la temperatura evolucionando hacia morfologías de tipo nanobarra de acuerdo al mecanismo de plegado y enrollamiento (“*Rolling mechanism*”)[45].

- ***Mecanismo de formación con L-Cisteína:***

La L-Cisteína actúa como agente quelante y fuente de azufre, modificando la fase de nucleación respecto del caso anterior usando azufre elemental. Los complejos metálicos de Cd^{2+} y Ag^+ con la L-Cisteína (Figura 5.17a) se desestabilizan a la temperatura usada en la síntesis solvotérmica, produciéndose la ruptura del enlace C-S en la molécula de L-Cisteína que queda unida a los iones a través del enlace Cd-S (o Ag-S) y formando así las unidades primarias para la nucleación de las nanoestructuras. Las unidades primarias Cd-S y Ag-S quedan unidas a través del átomo de azufre a ligandos residuales que contienen grupo funcionales $-\text{COOH}$ y $-\text{NH}_2$, que actúan como recubrimiento. Tal y como se muestra en la Figura 5.17a, el Cd se encuentra coordinado a dos ligandos residuales de L-Cisteína, por lo que durante la etapa de crecimiento se alternan con los complejos de Ag que presentan menor impedimento estérico (Figura 5.17b). De este modo se genera una estructura sulfuro en la que plata y cadmio se alternan para formar la red cristalina, lo que explica el desplazamiento observado por XRD. En bibliografía se han reportado trabajos en los que el empleo de L-Cisteína conduce a estructuras de tipo esférico por las limitaciones estéricas del ligando de la L-Cisteína [30,31,34]. Sin embargo en nuestro caso existe cierto crecimiento longitudinal gracias a la presencia de etilendiamina, que interviene durante la fase de crecimiento orientado de las nanoestructuras del fotocatalizador (Figura 5.17).

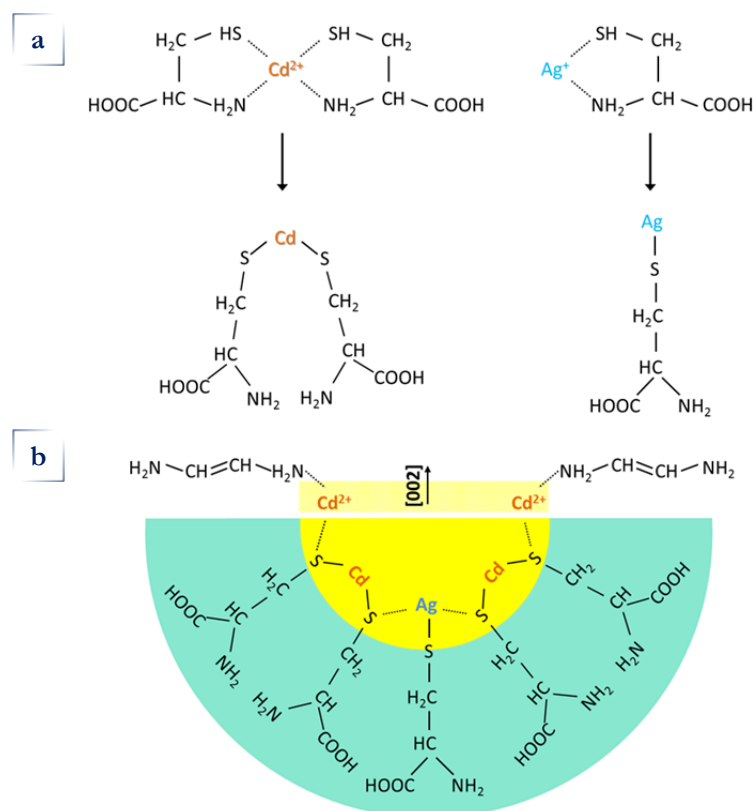


Figura 5.17. Esquema de formación de las nanoestructuras preparadas con L-Cisteína: a) ruptura de los complejos metálicos y formación de las primeras unidades Cd-S y Ag-S y b) crecimiento de las nanoestructuras (Ag)CdS a partir de las unidades Cd-S y Ag-S asistido por la EDA

- Mecanismo de formación con Tiourea:

De acuerdo a las constantes de formación de los complejos recogidas en la Tabla 5.9 en este caso se forman inicialmente los complejos Cd-EDA y Ag-Tu . La formación de los complejos Ag-Tu se evidencia por el cambio de coloración (negro Figura 5.18) típico de la formación de estos complejos poliméricos [46].

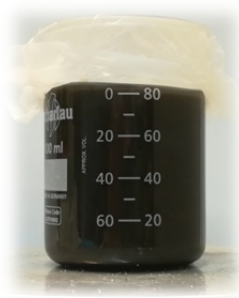
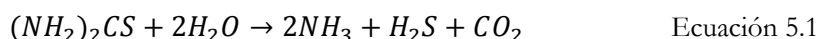


Figura 5.18. Imagen de la síntesis de las muestras $AgCdS-T$ donde se observa el cambio de coloración debido a la formación del complejo $Ag-Tiourea$

En paralelo a la complejación de los metales se produce la hidrólisis de la tiourea que da lugar a la formación de especies S^{2-} en el medio de síntesis (ecuación 5.1). La formación de S^{2-} a partir de tiourea es muy rápida en comparación con la formación a partir de azufre elemental o la L-Cisteína, ya que la hidrólisis de tiourea se produce a baja temperatura y se encuentra favorecida en medios básicos [47,48], por lo que se genera rápidamente una alta concentración de aniones S^{2-} en el medio de síntesis.



Con el aumento de temperatura, el complejo $Ag-Tu$ se descompone en primer lugar debido a su menor estabilidad, dando lugar a la precipitación de Ag_2S y seguidamente se forman los núcleos de CdS tras la descomposición posterior de los complejos $Cd-EDA$ (Figura 5.19a). La elevada concentración de aniones S^{2-} procedentes de la hidrólisis de la tiourea da lugar a una etapa de nucleación muy rápida, provocando la precipitación y segregación de Ag_2S . La rápida nucleación de las nanoestructuras puede ser el origen de la formación de las estructuras de tipo QD observadas en los análisis UV-Vis. La formación de núcleos CdS (Figura 5.19a) con diferentes orientaciones tienden a coalescer según el proceso de maduración de Ostwald, generando así regiones conformadas por dominios cristalinos con diferentes orientaciones. La etapa de crecimiento da lugar a estructuras en las que los núcleos CdS se encuentran ligados por la etilendiamina que actúa como enlace entre átomos de Cd , formando estructuras de tipo laminar (2D) (Figura 5.19b). Estas estructuras evolucionan hacia morfologías de tipo nanobarra (Figura 5.19c) de acuerdo al mecanismo de plegado y enrollamiento (“*Rolling mechanism*”) [45] según el cual el

incremento de la temperatura produce la desestabilización y ruptura de las láminas para dar lugar a nanobarras de CdS.

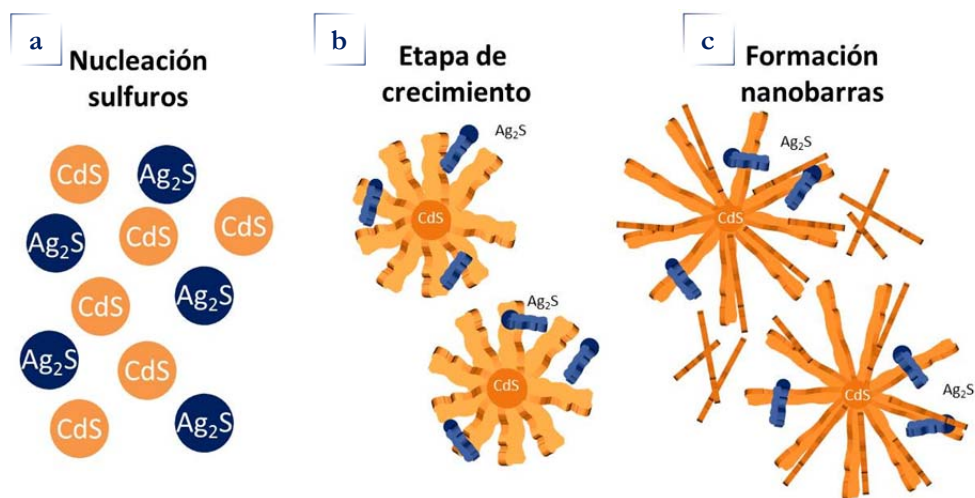


Figura 5.19. Esquema de formación de las nanoestructuras preparadas con Tiourea: a) Fase de nucleación, b) Etapa de crecimiento y c) Formación de nanobarras ("Rolling mechanism")

Los mecanismos de formación descritos anteriormente, determinan los cambios en las propiedades fisicoquímicas (cristalinidad, propiedades ópticas y estado de los iones de Ag) y actividad de los fotocatalizadores de las series CdS-X y AgCdS-X.

El ancho de banda prohibida del fotocatalizador es uno de los factores a analizar ya que la capacidad de absorción de luz depende de este valor. En este sentido descensos en el ancho de banda prohibida están relacionados con una mayor capacidad de los fotocatalizadores para absorber luz en un intervalo más amplio del espectro solar. Las muestras preparadas con azufre elemental y L-Cisteína, en las cuales la inserción de plata en la estructura del CdS genera estados electrónicos en las cercanías de la banda de valencia, presentan una ligera reducción del ancho de banda prohibida respecto de sus equivalentes sin Ag, CdS-S y CdS-L (Tabla 5.6). Para estas muestras se observa un paralelismo entre la reducción del ancho de banda y la mejora en la actividad como se deriva de la Figura 5.20. Sin embargo esta tendencia no se verifica para las muestras más activas, (CdS-T y AgCd-T) que fueron, sin embargo, las que presentan mayor valor del band gap (Figura 5.20). Para este caso la mejora en la fotoactividad puede estar relacionada con la presencia de dominios cristalinos de

pequeño tamaño con un fuerte efecto de confinamiento cuántico (quantum dots, QD) como se comenta en el siguiente apartado.

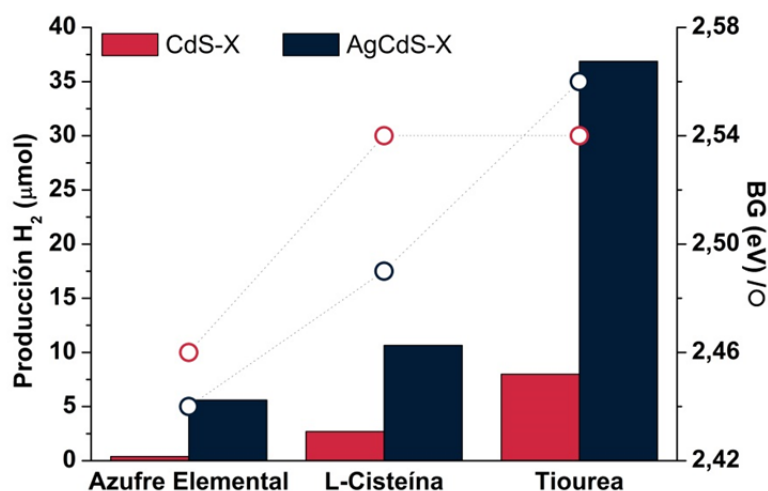


Figura 5.20. Relación entre la fotoactividad (columnas) y band gap (círculos) de los fotocatalizadores de las series CdS-X (rojo) y AgCdS-X (azul)

La cristalinidad de las muestras es uno de los factores que determina la eficiencia en el transporte de portadores de carga desde su generación en el seno del fotocatalizador hasta su superficie para su reacción con las moléculas adsorbidas. En la Figura 5.21 se comparan los valores de fotoactividad intrínseca de los fotocatalizadores de las series CdS-X y AgCdS-X frente al tamaño de las nanoestructuras de (Ag)CdS desarrolladas en ellas. De los datos presentados en la Figura 5.21 se deriva que no existe una relación entre el tamaño cristalino de las nanoestructuras y su fotoactividad. Está establecido que el mayor tamaño cristalino de las nanoestructuras conduce a una menor recombinación debido a que se generan menos límites de grano, en los cuales es más probable que se produzca la recombinación de electrones y huecos. Según este razonamiento, y en base a las diferencias observadas en la intensidad de los espectros PL (Figura 5.10), los fotocatalizadores preparados con azufre elemental deberían haber presentado la mayor fotoactividad debido a su mayor cristalinidad y tamaño, y en cambio, han sido las muestras menos activas. Por el contrario las muestras que presentaban menor cristalinidad (CdS-T y AgCdS-T) han sido las de mayor actividad intrínseca (Figura 5.21). Para este caso la mejora en la fotoactividad puede estar relacionada precisamente con su tamaño que da lugar a la presencia de dominios cristalinos de

pequeña dimensión con un fuerte efecto de confinamiento cuántico como se detectó mediante los análisis UV-Vis (Figura 5.7) y que, como se ha indicado en anteriores capítulos de la tesis, estos dominios cristalinos actúan como promotores de actividad.

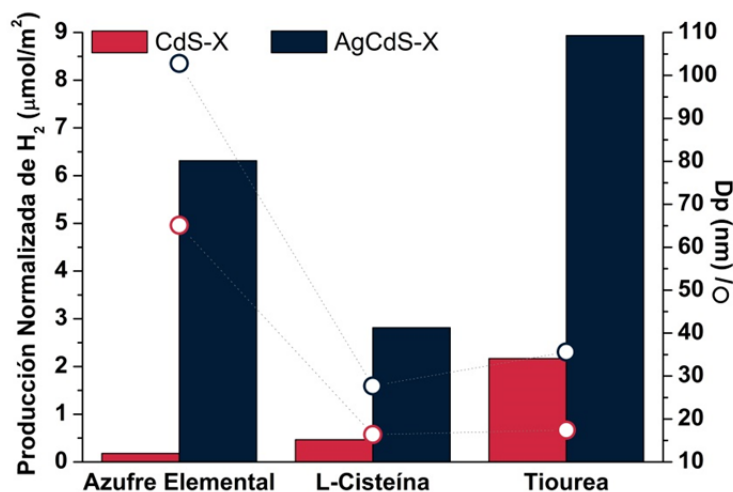


Figura 5.21. Relación entre la fotoactividad (columnas) y tamaño de cristalita (círculos) de los fotocatalizadores de las series CdS-X (rojo) y AgCdS-X (azul)

Además de los factores discutidos, la elevada fotoactividad presentada por la muestra AgCdS-T se debe a parámetros asociados a la presencia de Ag. En este sentido dentro de la serie AgCdS-X, la muestra AgCdS-T ha sido la que ha presentado mayor segregación de especies Ag₂S que, de acuerdo a estudios publicados en bibliografía [49], pueden aumentar la fotoactividad en sistemas de CdS. La coexistencia de estas fases forma una heterounión de tipo p-n, en la que se genera una región donde se produce una diferencia de potencial eléctrico que favorece la movilidad de portadores de carga entre ambos sulfuros (Figura 5.22b). Esto implica una mejor separación de cargas y por lo tanto mayor efectividad para la producción de hidrógeno dado que se minimizan los fenómenos de recombinación de electrones y huecos, tal como muestra la reducción de la intensidad PL de la muestra AgCdS-T respecto a su referencia CdS-T (Figura 5.10 c y d). En la Figura 5.22a se representa una micrografía TEM representativa de la muestra AgCdS-T en la que se observa la coexistencia de nanoestructuras de CdS en contacto con especies Ag₂S. Sobre la base de este mecanismo se puede concluir que el contacto entre las fases CdS y Ag₂S desarrollado en la muestra AgCdS-T puede contribuir a la notable mejora de fotoactividad observada en esta muestra.

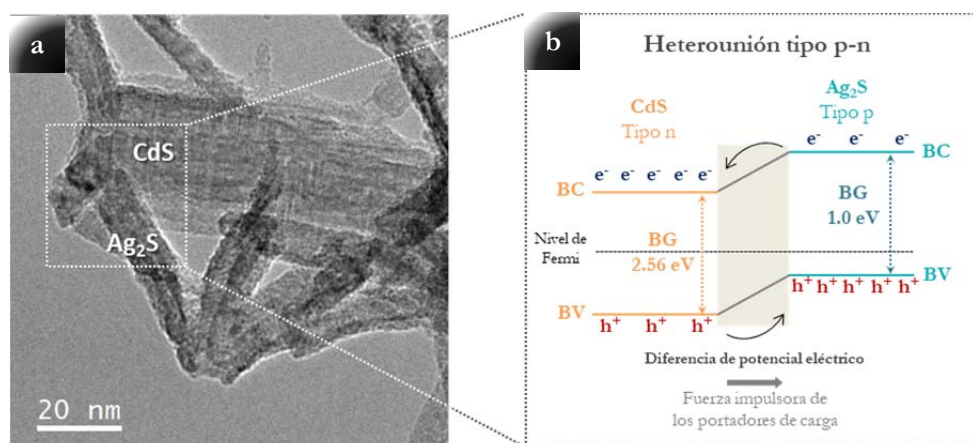


Figura 5.22. Representación esquemática del funcionamiento de la heterounión $\text{CdS}/\text{Ag}_2\text{S}$ obtenida en la muestra AgCdS-T

5.3. Influencia de la naturaleza del precursor de Cd^{2+}

La bibliografía acerca del efecto del precursor de cadmio sobre la morfología y fotoactividad de sistemas basados en CdS no es muy extensa. La mayoría de los trabajos publicados inciden en el importante papel que juega la solubilidad del contraanion del precursor de Cd sobre la morfología final de las partículas de CdS [50-54]. Maseko *et al.* [50], estudiaron el efecto de los precursores CdCl_2 , CdSO_4 y CdCO_3 sobre las características del CdS, obteniendo diferentes morfologías asociadas a la solubilidad de los aniones cloruro, sulfato y carbonato. Un trabajo similar es el descrito por Yu *et al.* [51] en el que emplea $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ y CdSO_4 obteniendo CdS con diferentes fases cristalográficas, hexagonal y cúbica, respectivamente, y que atribuye a la diferente solubilidad de los contraaniones de los precursores de Cd. Cui *et al.* [53] amplió el estudio a los contraaniones Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} y CH_3COO^- , llegando a similares conclusiones a las reportadas en el trabajo publicado por Pudukudy *et al.* [54]. Este último trabajo es destacable pues es de los escasos artículos en los que se ofrece un análisis más completo al incluir estudios de actividad, en su caso, aplicados a la fotodegradación de azul de metileno.

Para ampliar el conocimiento acerca de la influencia que ejerce la naturaleza de la sal precursora de cadmio sobre la estructura y sobre todo la actividad de fotocatalizadores basados en CdS y Ag-CdS, se plantea este estudio en el que se

prepararon dos series de fotocatalizadores de CdS y Ag-CdS bajo las condiciones optimizadas en los apartados anteriores ($S/Cd=2$ y $H_2O/Tu=2$)

5.3.1. Metodología experimental

Las sales precursoras de cadmio seleccionadas han sido el cloruro de cadmio ($CdCl_2$), el nitrato de cadmio ($Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$) y el acetato de cadmio ($Cd(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$). El método de preparación es análogo al descrito en apartados previos de este capítulo y emplea un autoclave en el que los precursores y el disolvente etilendiamina se mantienen durante 12 horas a $120\text{ }^\circ\text{C}$. Transcurrido ese tiempo, los fotocatalizadores se lavan con agua y etanol y finalmente se secan a vacío durante 2 horas a $70\text{ }^\circ\text{C}$ para obtener las muestras en polvo. Se ha preparado una serie de muestras modificadas con plata (AgCdS usando $(Ag\text{ }CH_3CO_2)$ como sal precursora de Ag) y una serie de muestras de referencia correspondiente a la preparación de CdS puro. La nomenclatura de las muestras de ambas series se recoge la Tabla 5.10.

Tabla 5.10. Nomenclatura de las muestras de las series de fotocatalizadores X-AgCdS y X-CdS

Precursor de Cadmio	Serie CdS referencia	Serie AgCdS
$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	N-CdS	N-AgCdS
$CdCl_2$	C-CdS	C-AgCdS
$Cd(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$	Ac-CdS	Ac-AgCdS

5.3.2. Caracterización fisicoquímica

5.3.2.1. Análisis químico y textural

En la Tabla 5.11 se recoge la composición química superficial de las series de fotocatalizadores X-CdS y X-AgCdS obtenidas mediante análisis TXRF. La relación de coordinación Cd/S de las muestras de referencia X-CdS se encuentra por debajo del valor estequiométrico y son ligeramente inferiores en las muestras X-AgCdS, excepto en la muestra preparada con acetato, debido a la presencia superficial adicional de Ag. Se observan diferencias en la exposición superficial de plata en las muestras X-AgCdS, aumentando su concentración según la secuencia: $Ac-AgCdS \approx N-AgCdS < C-AgCdS$.

Tabla 5.11. Composición química superficial (at %) y relaciones atómicas Cd/S y Ag/S de los fotocatalizadores de las series X-CdS y X-AgCdS determinada por TXRF

	N-CdS	N-AgCdS	C-CdS	C-AgCdS	Ac-CdS	Ac-AgCdS
%Cd	48.6	46.6	47.9	46	49	45.9
%S	51.4	51.1	52.1	50.5	51	52
%Ag	-	2.3	-	3.5	-	2.1
Cd/S	0.95	0.91	0.92	0.91	0.96	0.88
Ag/S	-	0.045	-	0.069	-	0.040

Las propiedades texturales de las muestras de fotocatalizadores de las series X-CdS y X-AgCdS (área específica superficial B.E.T. y tamaño medio de poro, Tabla 5.12) se determinaron a partir de las isothermas de adsorción/desorción presentadas en la Figura 5.23. La isoterma de adsorción/desorción de las muestras preparadas con nitrato de Cd (N-CdS y N-AgCdS, Figura 5.23a) se pueden clasificar como tipo II. En estas muestras se observa a un ciclo de histéresis H1 en el que predominan los mesoporos frente a una baja contribución de los macroporos, tal y como muestra su estrecha distribución de tamaños de poro (inserción Figura 5.23a). Las muestras preparadas con acetato (Ac-CdS y Ac-AgCdS, Figura 5.23c) y cloruro de cadmio (C-CdS y C-AgCdS, Figura 5.23b) presentan isothermas de tipo II con un ciclo de histéresis H3 que indica la presencia de poros de tipo laminar que abarcan el rango de los mesoporos con cierta contribución de macroporos, especialmente en el caso de la serie de acetatos, en la que se aprecia una distribución de tipo bimodal (inserción Figura 5.23c).

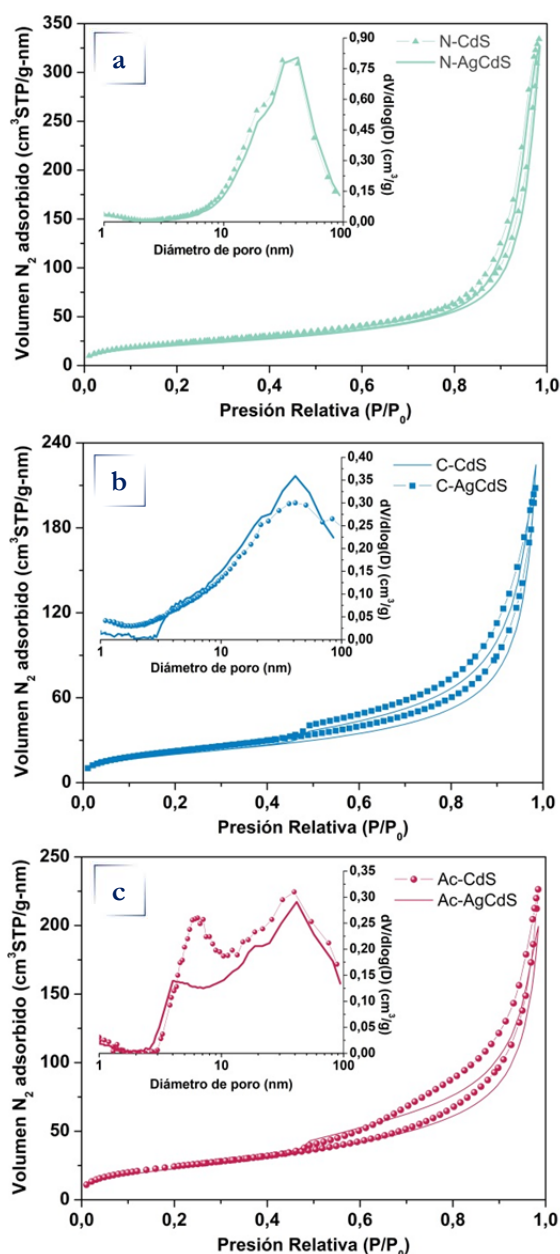


Figura 5.23. Isothermas de adsorción/desorción de N_2 y distribución de los diámetros de poro de los fotocatalizadores de las series X-CdS (símbolos) y X-AgCdS (líneas): a) Nitrato de cadmio, b) Cloruro de cadmio y c) Acetato de cadmio

Las muestras de la serie de referencia X-CdS presentan ligeras diferencias en el área, aumentando según la secuencia C-CdS < N-CdS < Ac-CdS. La incorporación de plata produce un descenso del área superficial respecto de sus homólogas de referencia X-CdS en el caso de las muestras preparadas a partir de acetato y nitrato de

Cd, mientras que la muestra preparada a partir de cloruro de Cd incrementa su área específica respecto a su referencia C-CdS.

Tabla 5.12. Área específica B.E.T. (m^2/g) y diámetro medio de poro (nm) de los fotocatalizadores de las series X-CdS y X-AgCdS obtenidas a partir las isotermas de adsorción de N_2

	Área específica B.E.T. (m^2/g)	Diámetro medio de poro (nm)
N-CdS	85.9	35
N-AgCdS	76.4	35
C-CdS	73.7	41.3
C-AgCdS	82.4	41.3
Ac-CdS	89.2	6.4/39.5
Ac-AgCdS	84.6	41.3

5.3.2.2. Difracción de rayos X

Los perfiles de difracción de rayos X para las muestras de las series de fotocatalizadores X-CdS y X-AgCdS se presentan en la Figura 5.24. En todas las muestras se observa la fase cristalina hexagonal del CdS (JCPDS: 01-077-2306) con orientación preferencial a lo largo de la dirección [001]. En las muestras C-CdS y Ac-CdS se observa adicionalmente la existencia de la fase cúbica del CdS (JCPDS:01-075-0581). Las muestras de la serie X-AgCdS (Figura 5.24b) presentan además picos de difracción correspondientes a la fase monoclinica de sulfuro de plata (JCPDS: 00-014-0072).

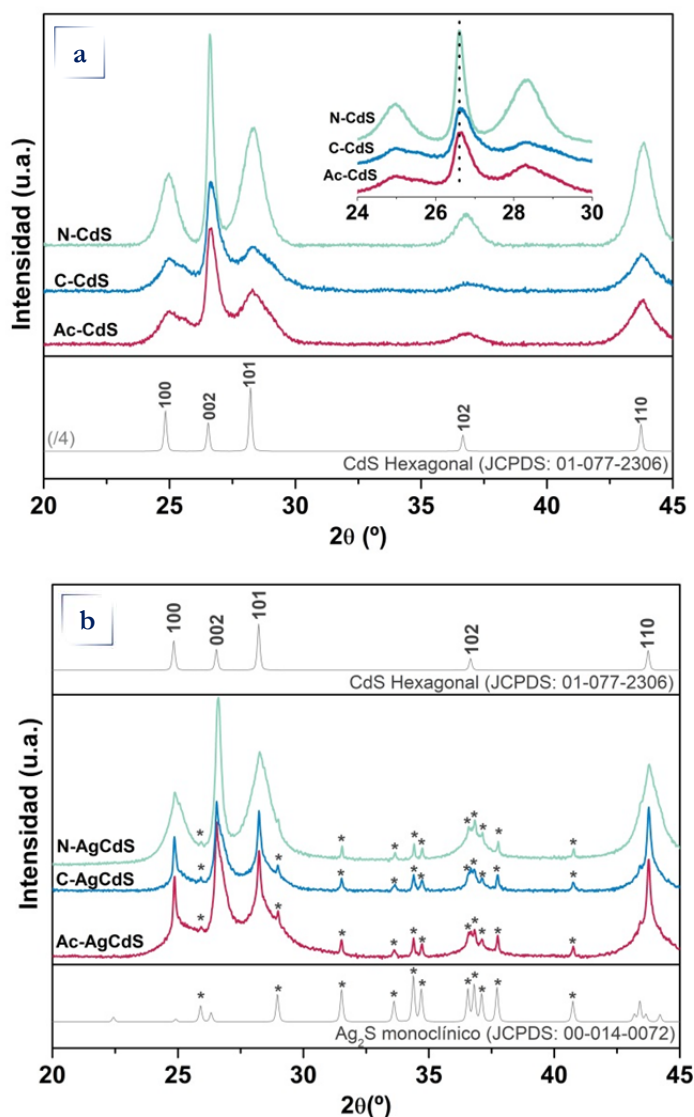


Figura 5.24. Perfiles XRD de los fotocatalizadores: (a) X-CdS y (b) X-AgCdS

La posición de los picos de difracción del CdS en las muestras de la serie de referencia X-CdS no presenta desplazamiento (Figura 5.24a) respecto de lo reportado para la fase hexagonal del CdS (JCPDS: 01-077-2306). Por el contrario los picos de difracción de la fase CdS en las muestras modificadas con plata preparadas con cloruro y acetato de cadmio (Figura 5.25 c y d), aparecen desplazados hacia menor ángulo lo que indica que se produce cierta inserción de Ag^+ en la estructura del CdS, provocando la expansión de la red cristalina a consecuencia del mayor radio atómico de los iones Ag^+ frente al Cd^{2+} . En contraposición a estas muestras, el fotocatalizador

preparado con nitrato de cadmio (N-AgCdS), no presenta modificación en la posición de los planos del CdS (Figura 5.25d) lo que indica el bajo grado de inserción de los iones plata en esta muestra. Las muestras con mayor inserción de plata en la estructura del CdS (C-AgCdS y Ac-AgCdS, Figura 5.25 c y d) también son las que muestran mayor intensidad de los picos de difracción del CdS (Tabla 5.13). Esta diferencia indica que la inserción de plata favorece el crecimiento de estructuras de mayor cristalinidad respecto de aquellas que no lo presentan.

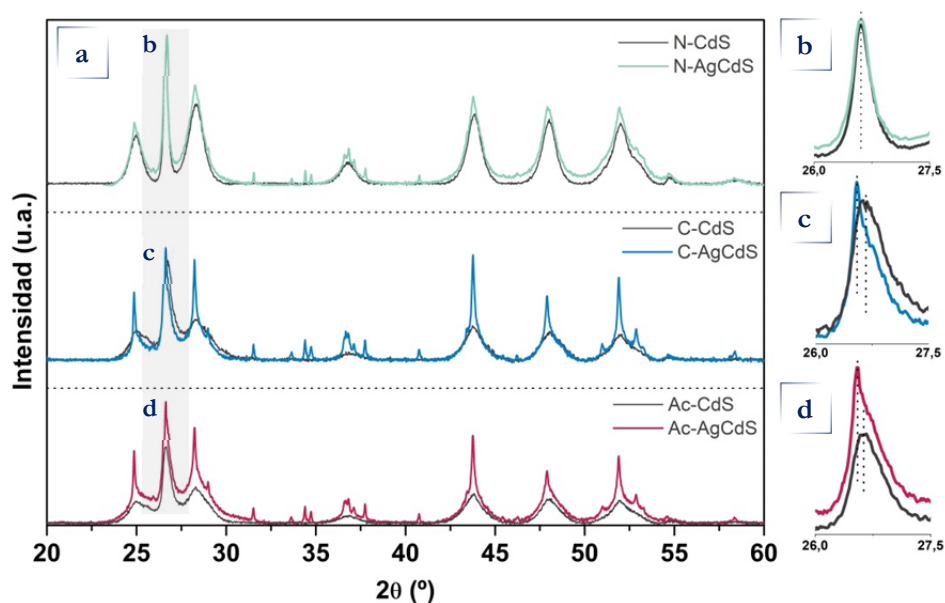


Figura 5.25. Desplazamiento de los perfiles XRD de los fotocatalizadores X-CdS frente a sus homólogos X-AgCdS(a) y detalle de la región 26-27.5° para las series: b) Nitrato; c) Cloruro y d) Acetato

El tamaño de cristalita (D_p) del CdS en todas las muestras se ha calculado aplicando la ecuación de Debye-Scherrer al plano (002) de la fase hexagonal del CdS y sus valores aparecen recogidos en la Tabla 5.13. En la serie de referencia X-CdS, la sal precursora nitrato de cadmio genera estructuras con dominios cristalinos de gran tamaño (42.3 nm, Tabla 5.13) respecto a las muestras C-CdS y Ac-CdS (17.4 nm y 18.3 nm, respectivamente). Las muestras modificadas con plata N-AgCdS y Ac-AgCdS presentan por el contrario un descenso en el tamaño de cristalita respecto de las muestras de la serie de referencia.

Las distorsiones ocasionadas por la presencia de plata se han cuantificado mediante el ajuste lineal del método de Williamson-Hall (Figura 5.26) a través del parámetro ϵ , cuyos valores se encuentran recogidos en la Tabla 5.13. En todas las

muestras la pendiente negativa apunta a la existencia de tensiones de compresión, cuyo valor es inferior en las muestras X-AgCdS respecto a las muestras equivalentes de la serie X-CdS (Figura 5.26, Tabla 5.13). Este hecho pone de manifiesto que la plata compensa las tensiones reticulares en la red cristalina del CdS. En el caso particular de la muestra C-AgCdS, no ha sido posible determinar la tensión de red debido a que la modificación estructural de esta muestra no es isotrópica, tal y como asume el modelo Williamson-Hall, sino que la distribución de tensiones en la red es irregular respecto a las muestras N-AgCdS y Ac-AgCdS.

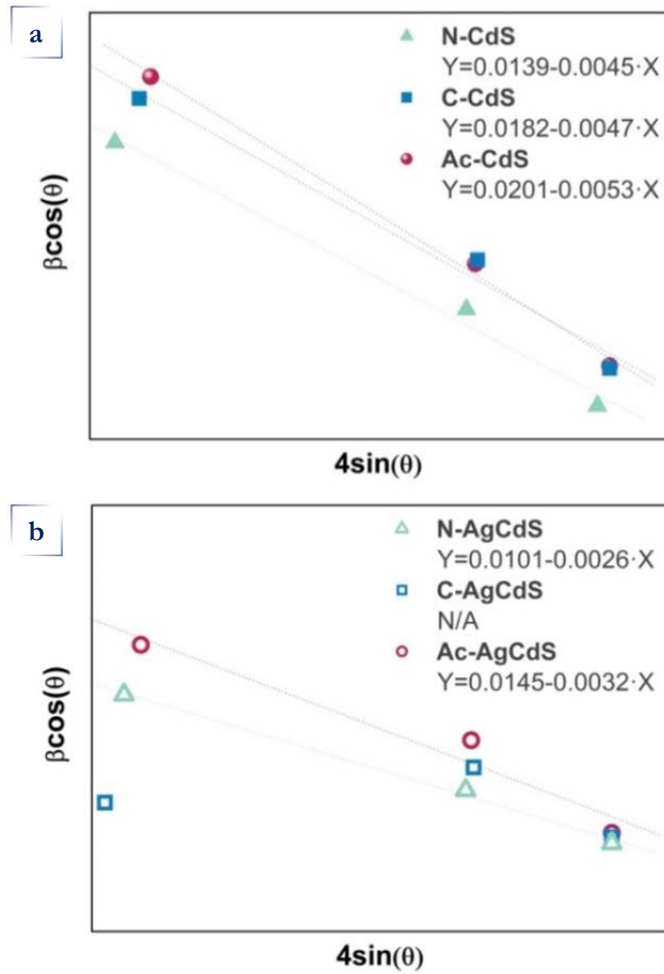


Figura 5.26. Cálculo del parámetro de tensión de red (ϵ) de los fotocatalizadores de las series X-CdS (a) y X-AgCdS(b) mediante ajuste lineal por el método Williamson-Hall

Tabla 5.13. Tamaño de cristalita, intensidades relativas y parámetro de tensión de red de las muestras de las series X-CdS y X-AgCdS obtenidas a partir del análisis XRD

	Dp (nm)	Intensidades relativas		Tensión de red
	002	$I_{(100)}/I_{(002)}$	$I_{(101)}/I_{(002)}$	$\epsilon \cdot (10^{-3})$
N-CdS	42.3	0.34	0.56	-4.5
N-AgCdS	32.3	0.43	0.66	-2.6
C-CdS	17.4	0.30	0.41	-4.7
C-AgCdS	21.4	0.59	0.87	-
Ac-CdS	18.3	0.29	0.47	-5.3
Ac-AgCdS	15.6	0.61	0.79	-3.2

5.3.2.3. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

La composición química superficial de las muestras de la serie X-AgCdS se analizó por XPS a partir de los espectros correspondientes a las regiones Cd 3d, S 2p y Ag 3d (Figura 5.27).

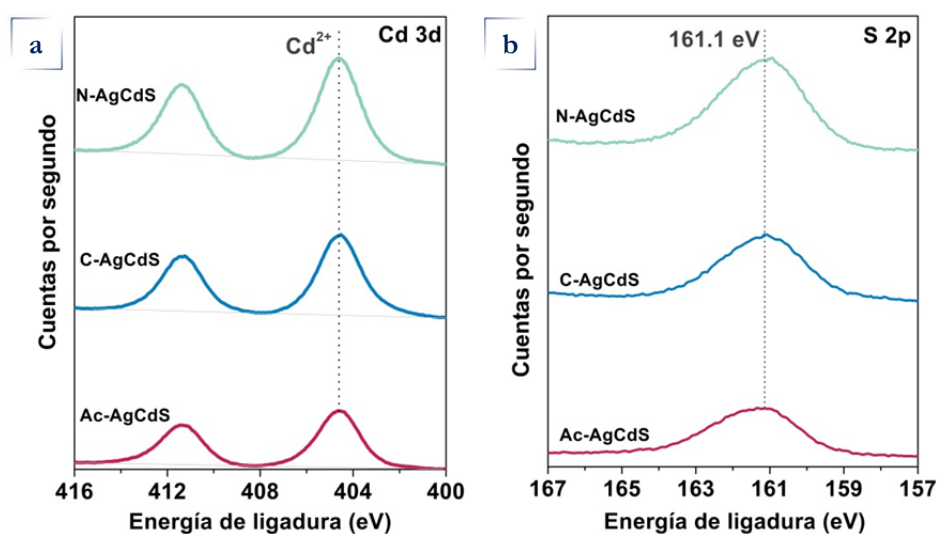


Figura 5.27. Espectros XPS de los fotocatalizadores X-AgCdS correspondientes a las regiones: (a) Cd 3d y (b) S 2p y (c) Ag 3d

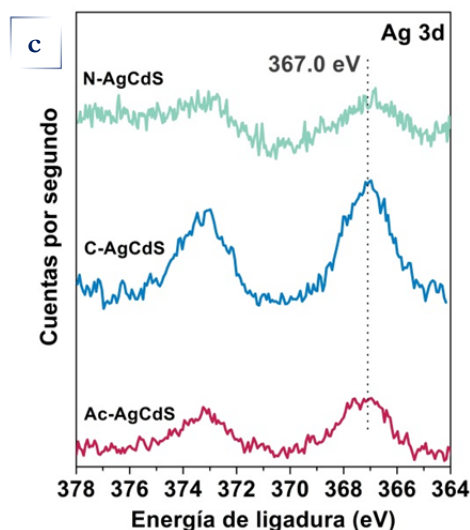


Figura 5.40. (Cont.) Espectros XPS de los fotocatalizadores X-AgCdS correspondientes a las regiones: (a) Cd 3d y (b) S 2p y (c) Ag 3d

Tabla 5.14. Energías de ligadura XPS de los niveles Cd 3d, Ag 3d y S 2p y porcentajes atómicos para los fotocatalizadores de la serie X-AgCdS

	Cd 3d $_{5/2}$	S 2p	Ag 3d $_{5/2}$	% Cd	% S	% Ag
N-AgCdS	404.6	161.1	367.0	50.9	48.8	0.3
C-AgCdS	404.6	161.1	367.0	55.0	44.4	0.7
Ac-AgCdS	404.6	161.1	367.0	52.1	47.5	0.4

Las energías de ligadura de los niveles Cd 3d y S 2p (Figura 5.27 a y b) se localizan en todas las muestras a 404.6 eV y 161.1 eV, respectivamente, lo que indica la presencia de Cd²⁺ y S²⁻ en el entorno del CdS [24]. La energía de ligadura del nivel Ag 3d (Figura 5.27c) aparece en todas las muestras a 367.0 eV, que apunta a la existencia de átomos de plata en estado de oxidación Ag⁺ en un entorno Ag₂S que se encuentra en línea con la segregación de estas especies observada mediante XRD [25]. La Tabla 5.14 recoge la composición atómica superficial de las muestras de la serie X-AgCdS, observándose una mayor exposición superficial de cadmio respecto al azufre en la muestra C-AgCdS, seguida por Ac-AgCdS y N-AgCdS. Las diferencias observadas en la coordinación Cd/S están ligadas a la presencia de plata en superficie, pues el incremento de su concentración conlleva su coordinación con átomos de azufre, y por tanto se produce la reducción en la relación Cd/S.

5.3.2.4. Espectroscopia UV-Vis

En la Figura 5.28 se representan los espectros UV-Vis según la función de Kubelka-Munk para los fotocatalizadores de las series X-CdS y X-AgCdS, a partir de las cuales se ha calculado el band gap de las muestras (Tabla 5.15) mediante el gráfico de Tauc (Figura 5.29).

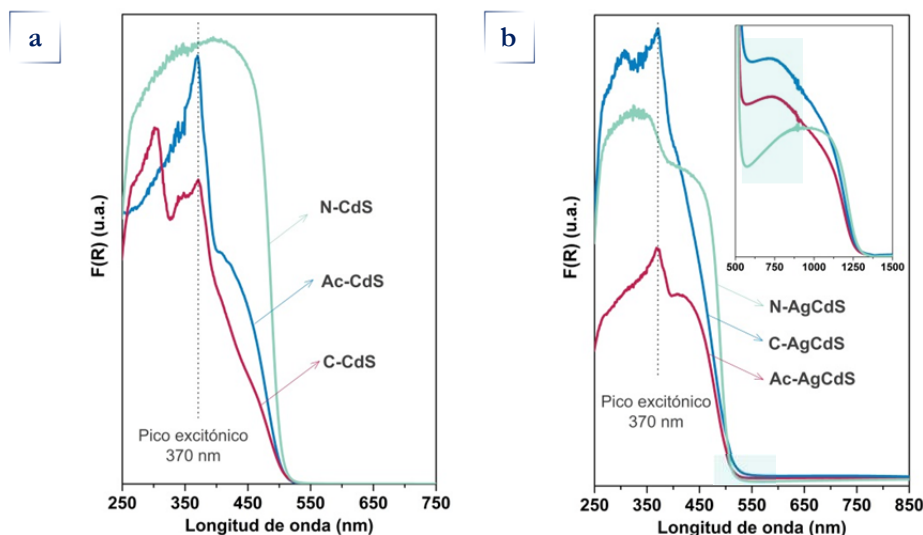


Figura 5.28. Espectros UV-vis representados según la función de Kubelka Munk para las series de fotocatalizadores: a) X-CdS y b) X-AgCdS

El borde de absorción de las muestras preparadas con nitrato de cadmio (N-CdS y N-AgCdS, Figura 5.28) es más definido que los correspondientes a los fotocatalizadores preparados con cloruro y acetato de cadmio. Este hecho está asociado a la diferencia en la cristalinidad de las muestras, en línea con los resultados observados por XRD. En las muestras preparadas con cloruro y acetato de Cd se observa un borde de absorción con varios saltos probablemente asociadas a la coexistencia de las fases cúbica y hexagonal de CdS. Además estos fotocatalizadores presentan picos excitónicos a 370 nm causados por la presencia de *quantum dots*, cuya existencia se ve favorecida en los fotocatalizadores de menor cristalinidad. La intensidad de los picos excitónicos es menor en las muestras modificadas con Ag respecto a sus homólogas de la serie de referencia X-CdS en concordancia con el aumento en la cristalinidad del CdS derivado de la presencia de plata. En la Figura 5.29 se puede observar que también la posición del borde de absorción varía en función del precursor de cadmio utilizado en la síntesis. En el caso de las muestras de

referencia X-CdS (Figura 5.29a) la posición del borde de absorción se desplaza hacia mayores valores de energía según la secuencia: N-CdS < C-CdS < Ac-CdS. En la serie de fotocatalizadores modificados con Ag (Figura 5.29b) el desplazamiento del borde de absorción ocurre de acuerdo a la secuencia: N-AgCdS < Ac-AgCdS < C-AgCdS. En esta serie de fotocatalizadores se observa además un segundo hombro de absorción (gráfico insertado en Figura 5.28b) causado por la segregación de Ag₂S. La intensidad de este segundo hombro de absorción es mayor en las muestras C-AgCdS y Ac-AgCdS respecto a N-AgCdS, que puede estar relacionada con la mayor segregación de especies Ag₂S en estas muestras y que da lugar a un aumento en la capacidad de absorción en la región comprendida entre 500-600 nm.

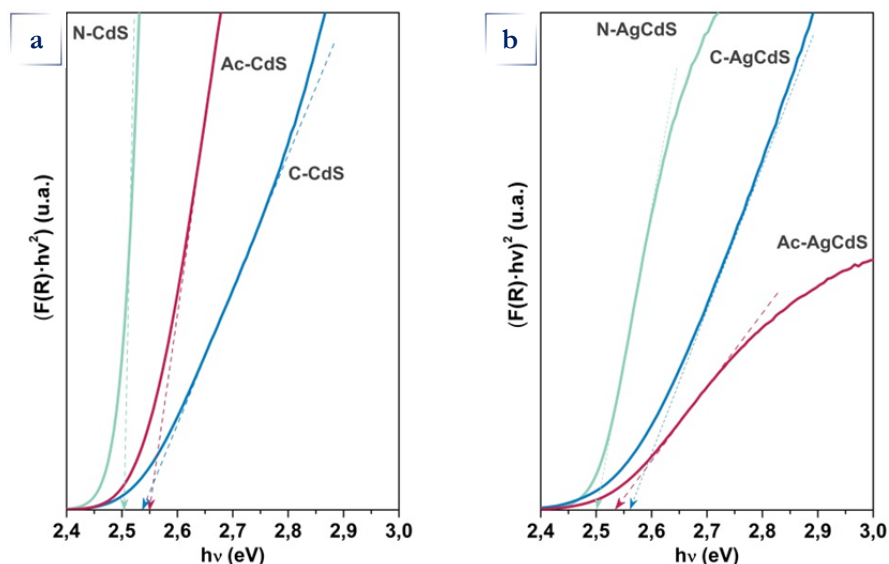


Figura 5.29. Representación de $Tauc$ para los fotocatalizadores (a) X-CdS y (b) X-AgCdS

Los cambios en la capacidad de absorción de luz asociados a los cambios en la estructura, tamaño y nanomorfología de las muestras de las series X-CdS y X-AgCdS se traducen en diferencias en sus valores de band gap (Tabla 5.15). Las muestras de referencia X-CdS presentan valores crecientes de band gap de acuerdo a la secuencia: N-CdS < C-CdS < Ac-CdS y en línea a su diferente cristalinidad y tamaño de las estructuras de CdS. Las muestras modificadas con Ag (X-AgCdS) presentan diferencias en los valores de band gap respecto a sus homólogos de referencia a consecuencia de los cambios que provocan tanto la diferente inserción de los iones Ag

como el diferente tamaño del CdS. De esta forma en las muestras N-AgCdS y Ac-AgCdS se produce un ligero estrechamiento del BG, mientras que en el caso de la muestra C-AgCdS el band gap se incrementa ligeramente.

Tabla 5.15. *Valor del band gap para los fotocatalizadores de las series X-CdS y X-AgCdS calculados a partir de los datos obtenidos mediante el análisis UV-Vis*

Band Gap (eV)	
N-CdS	2.52
N-AgCdS	2.50
C-CdS	2.54
C-AgCdS	2.56
Ac-CdS	2.56
Ac-AgCdS	2.54

5.3.2.5. Fotoluminiscencia

Los espectros de fotoluminiscencia de los fotocatalizadores de las series X-CdS y X-AgCdS se encuentran representados en la Figura 5.30 y se han deconvolucionado de acuerdo a la metodología descrita en apartados anteriores del capítulo.

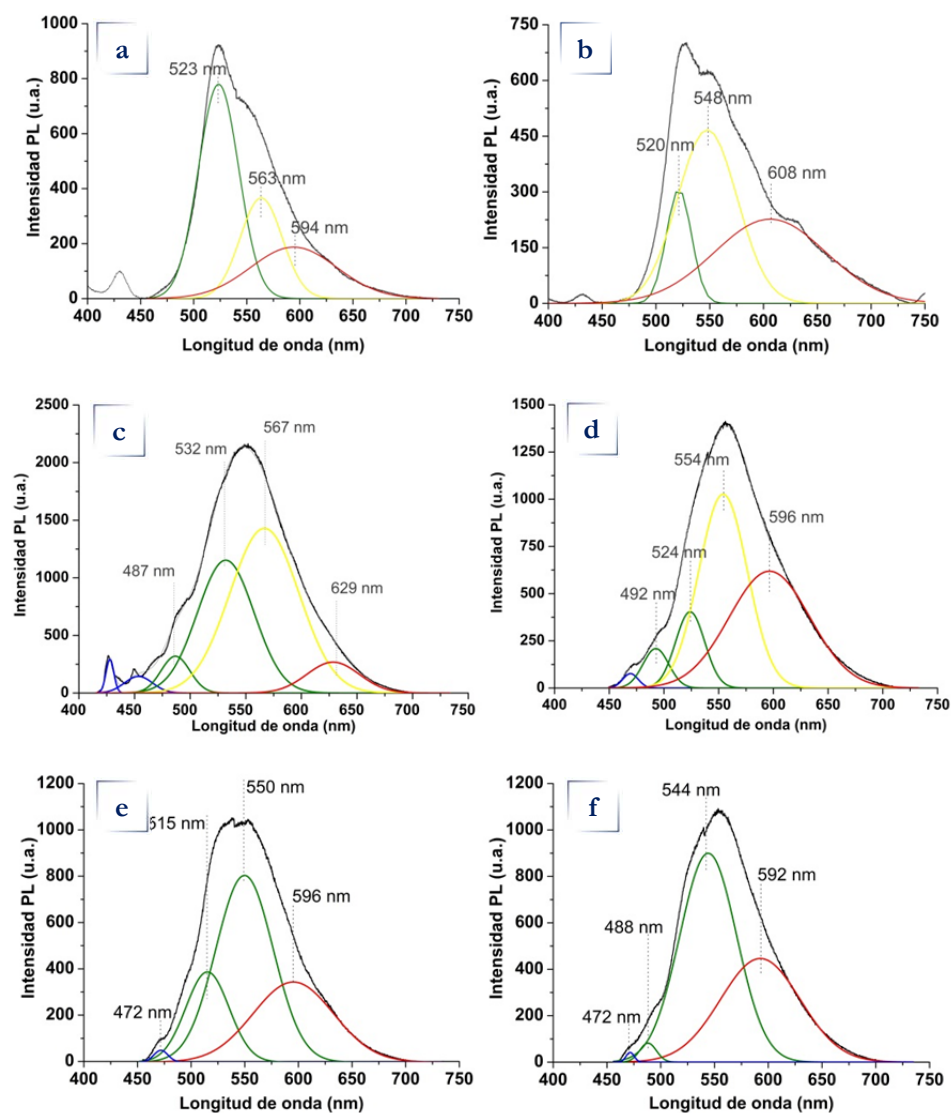


Figura 5.30. Espectros PL obtenidos para los fotocatalizadores preparados con los diferentes precursores de cadmio: a) N-CdS, b) N-AgCdS, c) C-CdS, d) C-AgCdS, e) Ac-CdS y f) Ac-AgCdS

Las muestras preparadas con nitrato de Cd (Figura 5.30a) presentan un perfil de luminiscencia estrecho en el que las bandas de emisión localizadas alrededor de 525 nm se corresponden con las transiciones electrónicas entre la banda de valencia y la

banda de conducción [28]. Las bandas de emisión en la región comprendida entre 550-610 nm están asociada a los defectos provocados por vacantes de cadmio y es inferior en intensidad respecto a las transiciones entre bandas, de acuerdo a la elevada cristalinidad de estas muestras. A pesar de ello la muestra modificada con Ag presenta un aumento de intensidad en la región >610 nm que indica una mayor contribución de defectos asociados a vacantes de azufre, y que surgen derivados de la segregación de Ag₂S en esta muestra.

Los espectros de emisión de los fotocatalizadores preparados con acetato de cadmio son similares a los preparados con cloruro y que fueron presentados y discutidos en el apartado 5.2.2.5. de este capítulo. Las muestras de ambas series, (Figura 5.30 b y c), presentan bandas de emisión por debajo de 500 nm atribuidas a las emisiones asociadas los *quantum dots* y emisiones localizadas alrededor de 500 nm atribuidas a las transiciones de banda de la fase cúbica del CdS [28]. La emisión en la región 500-550 nm se adscribe a las transiciones de banda en la fase hexagonal del CdS, reflejando pequeños desplazamientos relativos a las variaciones observadas en el cálculo del band gap. En el intervalo 550-610 nm se aprecia un incremento de intensidad en ambas series, lo cual apunta a que existe mayor densidad de defectos estructurales relativos a defectos de cadmio o cadmio intersticial, ocasionados durante la nucleación y que está asociado a la coexistencia de diferentes fases cristalográficas del CdS. Las muestras no presentan diferencias significativas en las bandas de emisión por encima de 610 nm relacionadas con las vacantes de azufre.

La intensidad de los espectros de emisión en ambas series de fotocatalizadores, X-CdS y X-AgCdS, varía en función del precursor de cadmio empleado en la síntesis y asciende según la secuencia: nitrato < acetato < cloruro. Esta variación de intensidad está de acuerdo con las diferencias de cristalinidad de las muestras previamente observadas por XRD. Las muestras modificadas con plata presentan menor intensidad en los espectros de emisión respecto de las referencias, en el caso de los fotocatalizadores preparados con precursores de nitrato y cloruro de Cd, mientras que la muestra preparada a partir de acetato presenta una intensidad de emisión similar a la de su referencia sin Ag.

5.3.2.6. Microscopia electrónica de barrido

La evolución de la nanomorfología de las muestras de las series X-CdS y X-AgCdS mediante SEM (Figura 5.31-5.32) puso de manifiesto el diferente efecto de los precursores de Cd en la nanoestructuración de las especies de CdS. Las imágenes correspondientes a la serie preparada con cloruro de cadmio ya han sido incluidas en el apartado previo sobre el estudio de la fuente de azufre (apartado 5.2.2.6, Figura 5.11).

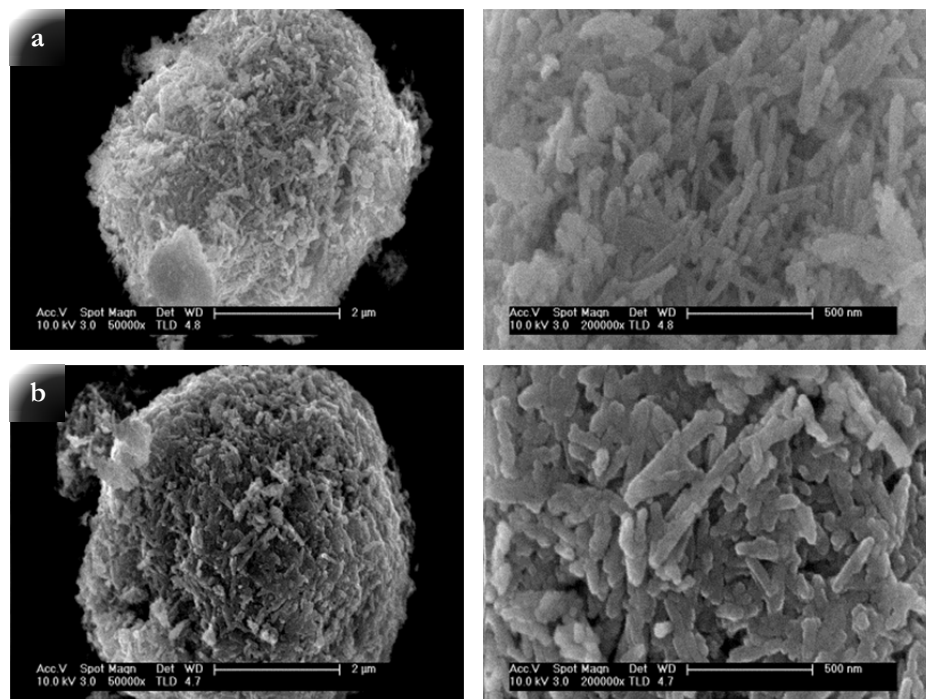


Figura 5.31. Imágenes SEM de los fotocatalizadores: a) N-CdS y b) N-AgCdS

Los fotocatalizadores preparados con nitrato de cadmio (Figura 5.31) generan agregados globulares compuestos por nanobarras. La definición y longitud de las nanobarras es mayor en la muestra modificada con Ag (N-AgCdS, Figura 5.31b) respecto de su referencia (N-CdS, Figura 5.31a), en la cual las estructuras presentan menor longitud. Las nanobarras de las muestras preparadas con nitrato presentan una superficie rugosa e irregular que parece indicar coalescencia de pequeños cristales durante la fase de nucleación y crecimiento de las nanobarras.

La morfología de las muestras preparadas con acetato de Cd (Ac-CdS y Ac-AgCdS, Figura 5.32) es similar a la que presentan las muestras preparadas con cloruro

(C-CdS y C-AgCdS, apartado 5.2.2.6). Se observa evolución desde la formación regiones de tipo laminar en la muestra de referencia preparada con acetato (Ac-CdS, Figura 5.32a) a la formación de estructuras filamentosas tipo nanobarra en la muestra preparada con el mismo precursor pero en presencia de Ag (Ac-AgCdS, Figura 5.32b).

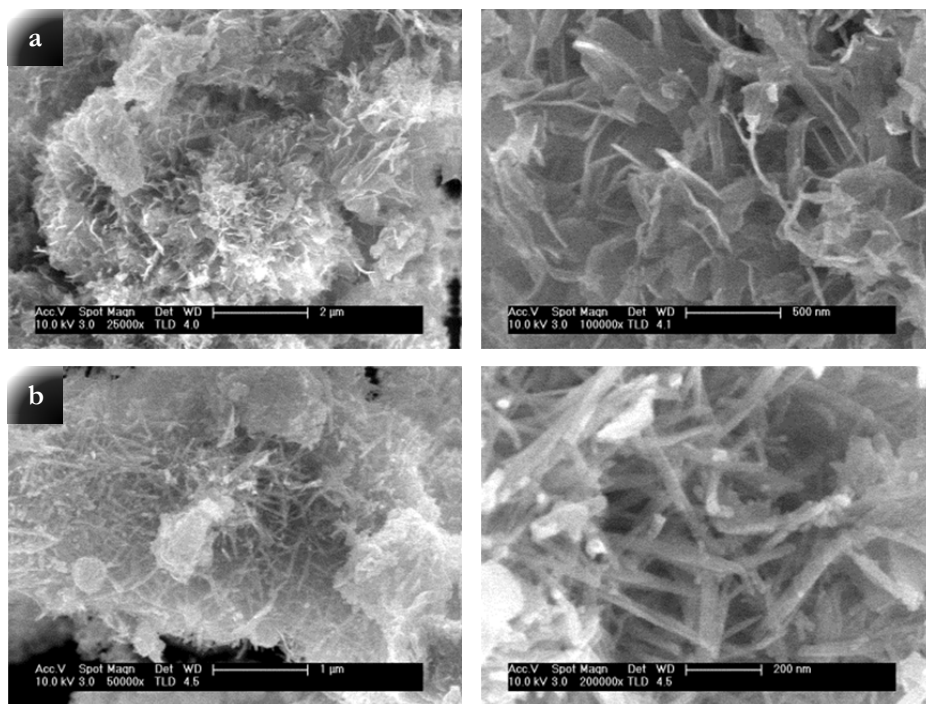


Figura 5.32. Imágenes SEM de los fotocatalizadores: a) Ac-CdS y b) Ac-AgCdS

5.3.2.7. Microscopía electrónica de transmisión

El análisis de la nanoestructuración del CdS en los fotocatalizadores de las series X-CdS y X-AgCdS se llevó a cabo mediante análisis TEM. En este apartado se presentan las imágenes obtenidas para los catalizadores preparados con nitrato y acetato de Cd (N-CdS y N-AgCdS, Figura 5.33 y Ac-CdS y Ac-AgCdS Figura 5.34) mientras que las imágenes correspondientes a la serie preparada con cloruro de cadmio se incluyeron en el apartado 5.2.2.7 (Figura 5.14) de este capítulo.

Los fotocatalizadores preparados con la sal precursora de nitrato de cadmio presentan morfología de tipo nanobarra. Tanto la muestra de referencia (N-CdS, Figura 5.33b) como la muestra modificada con Ag (N-AgCdS, Figura 5.33d) presentan dominios cristalinos con espaciado interplanar compatible con la fase hexagonal del

CdS ($d_{002}=0.337\text{nm}$). Sin embargo el fotocatalizador modificado con Ag (N-AgCdS, Figura 5.33d) presenta una mayor irregularidad en la orientación de los planos cristalinos respecto a su referencia (Figura 5.33b) probablemente a causa de la coexistencia de regiones Ag_2S y CdS. En la muestra modificada con Ag también se observan dominios cristalinos segregados del CdS pertenecientes a la fase monoclinica del Ag_2S ($d_{122}=0.210\text{ nm}$), en línea con los resultado previos de XRD.

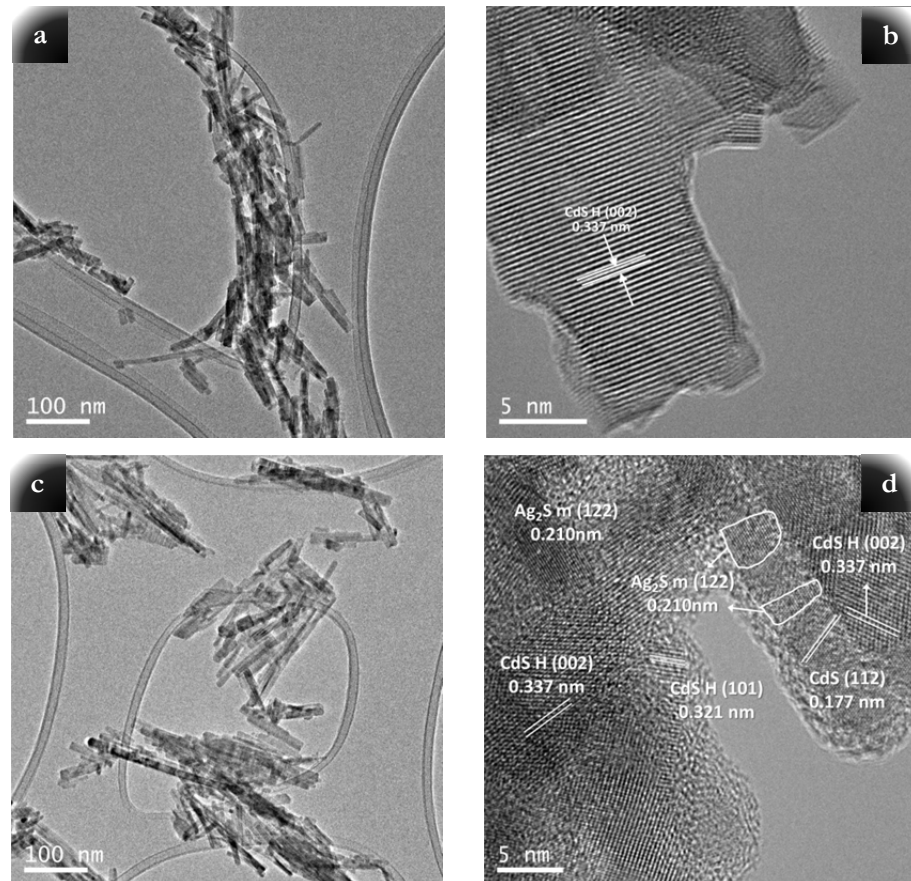


Figura 5.33. Imágenes TEM y HRTEM de las nanoestructuras correspondientes a los fotocatalizadores: N-CdS (a y b) y N-AgCdS (c y d)

La nanomorfología de las muestras preparadas con acetato de cadmio (Figura 5.34) es similar a la desarrollada por las muestras de la serie preparada con cloruro (apartado 5.2.2.7, Figura 5.14), aunque en las muestras preparadas con acetato se aprecia mayor desarrollo de las nanobarras a partir de las nanoláminas. Las nanobarras de la muestra Ac-CdS (Figura 5.34a) presentan planos cristalográficos con distancia interplanar compatible con CdS hexagonal (Figura 5.34 b, $d_{101}=0.313\text{nm}$). La muestra

modificada con plata (Ac-AgCdS, Figura 5.34d) presenta mayor heterogeneidad en la orientación de los planos cristalinos del CdS junto con regiones en las que se producen defectos de apilamiento (Región II). En esta muestra también se aprecia Ag_2S depositado sobre las estructuras tipo barra (indicado por flechas en Figura 5.34c).

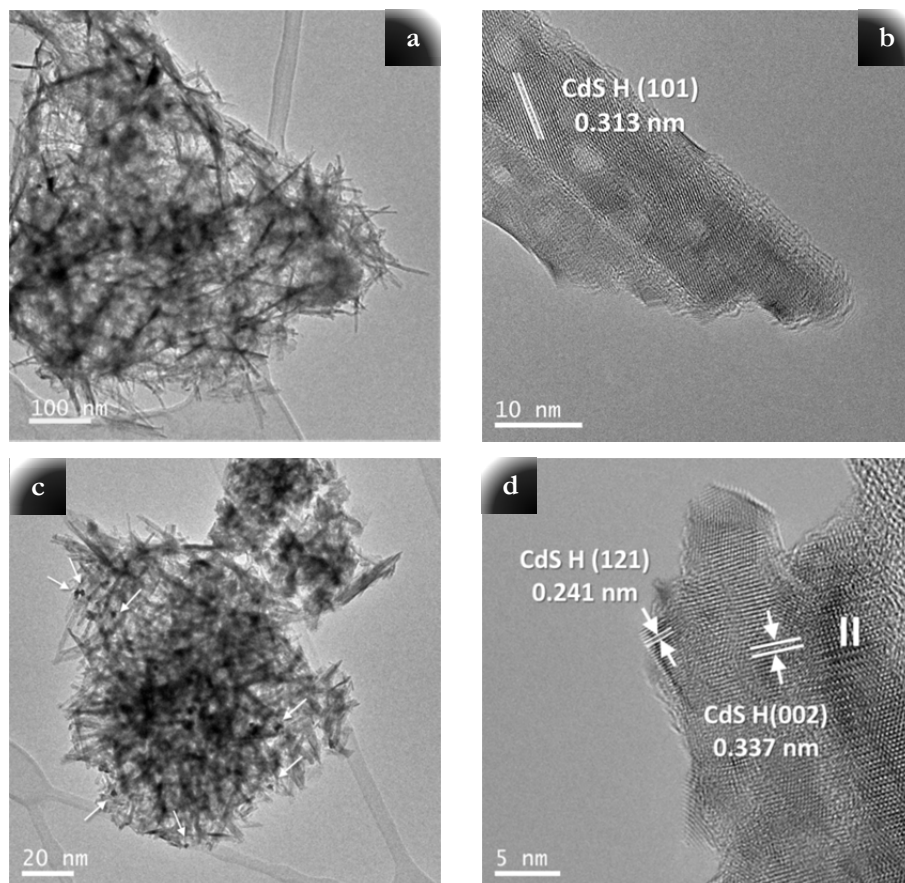


Figura 5.34. Imágenes TEM y HRTEM de las nanoestructuras correspondientes a los fotocatalizadores: *Ac-CdS* (a y b) y *Ac-AgCdS* (c y d)

5.3.3. Medidas de actividad fotocatalítica

En la Tabla 5.16 se recogen los resultados de producción de hidrógeno y rendimiento cuántico aparente sobre los fotocatalizadores de las series X-CdS y X-AgCdS medidos en suspensión empleando una disolución acuosa 0.05M Na_2S /0.02 Na_2SO_3 bajo irradiación con una lámpara de Xenon de 150 W durante 5 horas.

Tabla 5.16. Producción de hidrógeno, rendimiento cuántico aparente e incremento relativo de actividad sobre los fotocatalizadores de las series X-CdS y X-AgCdS

	Producción de hidrógeno (μmol)	Rendimiento cuántico aparente (AQY, %)	Actividad relativa X-AgCdS/X-CdS
N-CdS	1.50 \pm 0.08	0.004	4.3
N-AgCdS	6.53 \pm 0.54	0.018	
C-CdS	7.99 \pm 0.67	0.022	4.6
C-AgCdS	36.87 \pm 1.92	0.102	
Ac-CdS	8.76 \pm 0.64	0.024	4.9
Ac-AgCdS	42.9 \pm 2.7	0.118	

Los fotocatalizadores de la serie de referencia X-CdS, mostraron evidentes diferencias en su fotoactividad, siendo la muestra preparada con nitrato de cadmio la menos activa y de menor rendimiento cuántico (1.50 μmol , 0.004 %), seguida por la preparada con cloruro de cadmio (7.99 μmol , 0.022 %) y finalmente la preparada con acetato de cadmio que presentó la mayor fotoactividad (8.76 μmol , 0.024 %). La misma secuencia de fotoactividad se sigue en las muestras de la serie modificada con Ag (N-AgCdS (6.53 μmol , 0.018 %) < C-AgCdS (36.87 μmol , 0.102 %) < Ac-AgCdS (42.9 μmol , 0.118 %) pero con una capacidad de fotoproducción de hidrógeno muy superior (4-5 veces) a la presentada por sus homólogos sin Ag (Tabla 5.16).

La normalización de la fotoactividad de las muestras de la series X-CdS y X-AgCdS por unidad de superficie (Figura 5.35) indica que no existe una relación directa entre el área superficial expuesta a la irradiación y la fotoactividad, lo que sugiere que otros factores determinan las diferencias en la capacidad de producción de hidrógeno en estos fotocatalizadores.

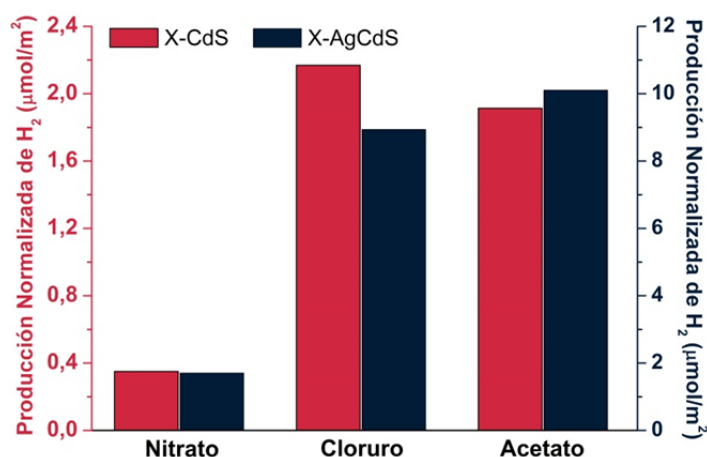


Figura 5.35. Evolución de la producción de hidrógeno normalizada por unidad de área de los fotocatalizadores de las series X-CdS(rojo) y X-AgCdS(azul) (lámpara de Xe de 150W, 50 mg de fotocatalizador en 150 mL de disolución acuosa (0.05M Na_2S / 0.02M Na_2SO_3))

5.3.4. Discusión

De acuerdo a la discusión de resultados en anteriores apartados del capítulo, las propiedades fisicoquímicas y morfológicas de los fotocatalizadores de las series X-CdS y X-AgCdS vienen determinadas por el mecanismo de formación de las unidades primarias de CdS durante la etapa de nucleación en la síntesis solvotérmica. Los resultados obtenidos en este apartado de estudio de la influencia de la naturaleza del precursor de Cd, indican que el precursor de Cd también juega un papel activo durante la nucleación. Como se señaló en la introducción de este estudio, en bibliografía son muy escasos los trabajos que analizan el papel de los precursores de Cd sobre las características y fotoactividad de fotocatalizadores de CdS preparados mediante síntesis solvotérmica [50-54]. Los trabajos publicados en este sentido coinciden en que la solubilidad de las sales de Cd influye de forma determinante en la formación de las nanoestructuras de CdS. Las diferentes orientaciones de los planos cristalinos observadas por TEM en las nanoestructuras de CdS dependiendo del tipo de sal de Cd utilizada (Figura 5.33-5.34) indican que el crecimiento de las estructuras no ocurre de forma regular, sino que evolucionan de diferente manera tras la etapa de nucleación y durante el crecimiento de las nanoestructuras. La naturaleza del anión enlazado al Cd^{2+} en la sal precursora (NO_3^- , Cl^- o CH_3COO^-) determina por un lado la solubilidad de las sales en el medio de síntesis (etilendiamina), y por otro, ejercen diferentes efectos estéricos durante la etapa de nucleación que pueden condicionar la

orientación de las partículas primarias del CdS. En nuestro caso se establece, en base a datos bibliográficos [50-54] y al análisis cualitativo durante la preparación, que la solubilidad de las sales precursoras de cadmio en la etilendiamina desciende según la secuencia: $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 > \text{CdCl}_2 > \text{Cd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$. De tal modo que, de forma similar a lo planteado para la generación de los iones S^{2-} , la velocidad de generación de los cationes Cd^{2+} derivados de la diferente solubilidad de las sales precursoras afecta de diferente forma a la nucleación inicial de las unidades iniciales de CdS. Así, las muestras preparadas con la sal de nitrato de cadmio (N-CdS y N-AgCdS) exhiben mayor cristalinidad y ordenamiento que el resto de muestras de las series ya que el nitrato de cadmio es la sal más soluble, y por lo tanto la elevada concentración de iones S^{2-} por la tiourea se ve rápidamente compensada con una elevada concentración de iones Cd^{2+} , dando lugar a una gran cantidad de núcleos primarios CdS (Figura 5.36a). A diferencia de lo observado en apartados anteriores esta elevada concentración de núcleos primarios de CdS da lugar a un crecimiento orientado u *Oriented Attachment* (OA) [44,55-58]. Según la teoría OA [56], en un sistema sobresaturado las partículas primarias tienden a orientarse entre ellas para reducir la energía libre del sistema. La capacidad de orientación de dichos cristales se encuentra supeditada a la presencia de ligandos anclados a las partículas primarias, y que en el caso de la etilendiamina dirige el crecimiento a lo largo de una única dirección. De este modo se generan estructuras unidimensionales que dan lugar a nanobarras formadas por la agregación de dominios cristalinos de menor tamaño (Figura 5.36b). Durante la fase de crecimiento, los dominios cristalinos tienden a orientarse generando cristalitas de mayor tamaño, y por lo tanto la sal precursora de nitrato de cadmio favorece el crecimiento ordenado de los dominios cristalinos.

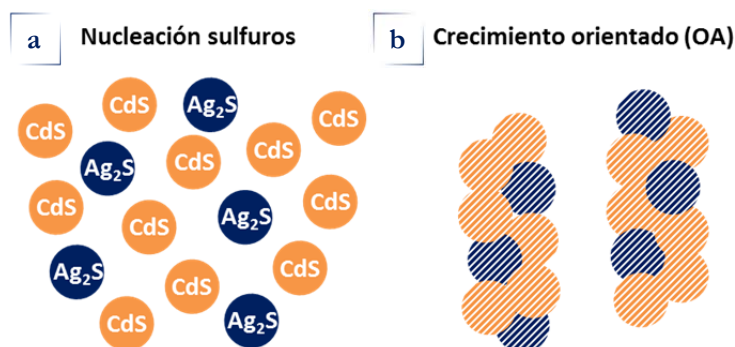


Figura 5.36. Esquema sobre las etapas de formación de los fotocatalizadores preparados con la sal precursora nitrato de cadmio: a) nucleación de los sulfuros y b) Crecimiento orientado de los núcleos

El caso opuesto es el que tiene lugar empleando acetato de cadmio, pues se trata del precursor de Cd menos soluble. En este caso la concentración de iones Cd^{2+} en la etilendiamina es limitada respecto a la concentración de iones S^{2-} . En esta situación se genera una pequeña concentración de núcleos primarios de CdS que tienen tendencia a generar estructuras de tipo nanolámina en las que las unidades primarias de CdS quedan ligadas unas a otras a través del ligando etilendiamina, de forma análoga a lo descrito en el apartado 5.2.4 con el precursor cloruro de cadmio (ver Figura 5.19). En este caso, la orientación de los dominios cristalinos se encuentra limitada debido a la formación de las nanoláminas, que impiden la rotación. Como consecuencia se observa menor ordenamiento de las estructuras (Figura 5.34) con dominios cristalinos con ordenación cúbica y también regiones con tamaño de cristal muy pequeño (QD) que no se han ligado a las formaciones de tipo nanolámina. Con el aumento de la temperatura, las estructuras laminares se desestabilizan y acorde al mecanismo de plegado-enrollado citado en apartados anteriores (*Rolling mechanism*), se generan las estructuras de tipo nanobarra [45]. El mecanismo de formación en presencia de plata es similar, sin embargo la formación de núcleos adicionales de Ag₂S interfieren en el ordenamiento cristalino de las estructuras de CdS.

El ancho de banda prohibida del fotocatalizador regula la fotoactividad al determinar su capacidad para absorber los fotones incidentes y generar electrones y huecos. En la Figura 5.37 se observa que la evolución del band gap en las muestras de la serie X-CdS aumenta, de acuerdo a sus diferencias de cristalinidad, tamaño y fases determinadas por XRD, según la secuencia: N-CdS < C-CdS < Ac-CdS. Sin embargo, la relación entre fotoactividad y band gap indica que es mayor en los catalizadores con mayor band gap. Para este caso la mejora en la fotoactividad no está relacionada con la

modificación del band gap sino que puede estar relacionada con la presencia de dominios cristalinos de pequeño tamaño con un fuerte efecto de confinamiento cuántico existentes en las muestras Ac-CdS y C-CdS de acuerdo a los análisis UV-Vis (Figura 5.28). En las muestras de la serie modificada con Ag, X-AgCdS, tampoco se observa paralelismo entre los valores de su band gap y la fotoactividad. En las muestras de esta serie también se observa que la mayor fotoactividad la presentaron aquellas muestras (C-AgCdS y Ac-AgCdS, Figura 5.37) que poseen dominios cristalinos de pequeño tamaño con confinamiento cuántico (Figura 5.28).

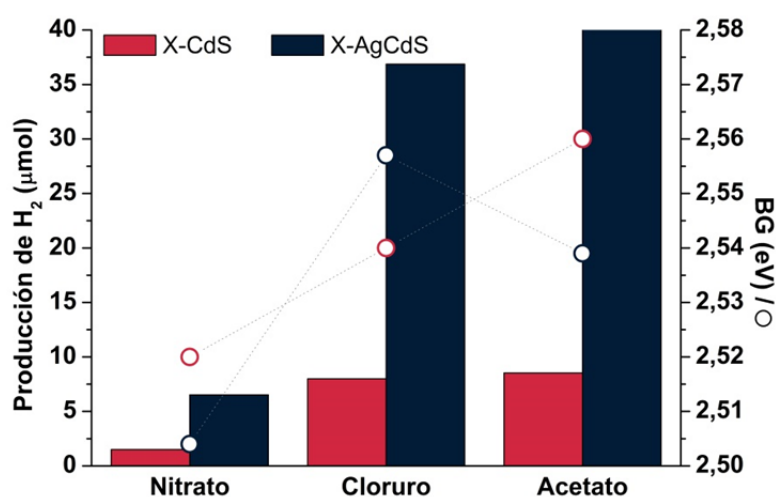


Figura 5.37. Relación entre la fotoactividad (columnas) y band gap (círculos) para las muestras de las series X-CdS (rojo) y X-AgCdS (azul)

Otro de los factores a tener en cuenta para analizar las diferencias en la fotoactividad de las muestras de las series X-CdS y X-AgCdS es el transporte de los electrones y huecos fotogenerados que depende de la calidad cristalina de las estructuras, ya que defectos estructurales pueden actuar como centros de recombinación de cargas, reduciendo así su densidad en superficie para llevar a cabo las reacciones redox. En la Figura 5.38 se compara la fotoactividad intrínseca de los fotocatalizadores de las series X-CdS y X-AgCdS en relación al tamaño de sus cristalitas. Se observa que las muestras con mayor desarrollo cristalino, preparadas con el precursor de nitrato de Cd, son mucho menos activas que aquellas que desarrollan menos cristalinidad, las preparadas con acetato y cloruro de Cd, lo que indica que el menor número de defectos estructurales asociado a la mayor cristalinidad de las muestras no es el factor que determina las diferencias de actividad entre ellas. En línea

con esta afirmación, los espectros de fotoluminiscencia presentados en la Figura 5.30 mostraron la mayor contribución de defectos estructurales en las series de fotocatalizadores preparados con cloruro y acetato respecto de los preparados a partir del precursor nitrato. Las muestras con menor desarrollo cristalino presentan, como se ha indicado anteriormente, estructuras cristalinas de pequeño tamaño con confinamiento cuántico, por lo que la influencia de estos dominios en la capacidad de generación de hidrógeno supera a la de fenómenos de recombinación asociados a un mayor grado de cristalinidad.

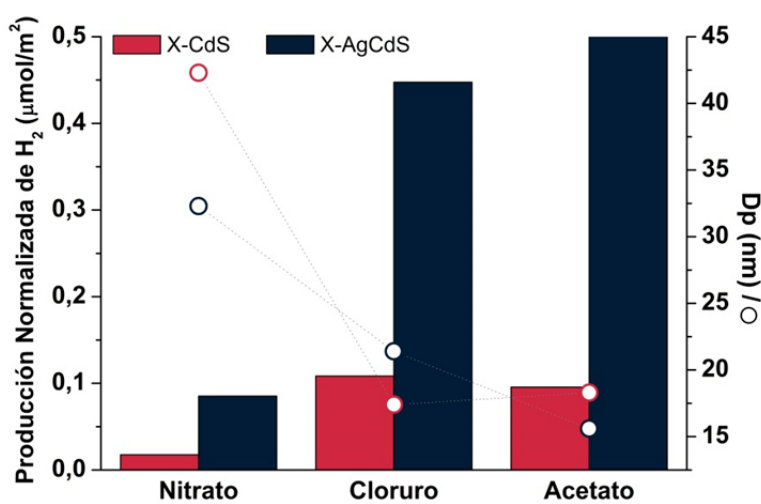


Figura 5.38. Relación entre la producción intrínseca de hidrógeno en $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ (columnas) y el tamaño de cristalita (círculos) para las muestras X-CdS (rojo) y X-AgCdS (azul) preparadas con las diferentes sales precursoras de cadmio

Además de los factores discutidos también hay que analizar el efecto del sulfuro de plata segregado pues, como se ha indicado en apartados anteriores del capítulo (Figura 5.22), el contacto entre las fases CdS y Ag₂S puede aumentar la fotoactividad en sistemas basados en CdS. Como se recoge en la Tabla 5.14, existen diferencias en la exposición superficial de plata en forma de sulfuro Ag₂S. La concentración de plata en la muestra C-AgCdS (0.7 % at.) es superior a la observada en el fotocatalizador Ac-AgCdS (0.4 % at.). El exceso de Ag₂S en superficie parece afectar a la fotoactividad al interferir en la exposición del CdS a la irradiación para generar electrones y huecos, y por lo tanto este factor parece estar asociado a la diferencia de actividad observada entre ambas muestras. La mayor efectividad de la muestra Ac-AgCdS respecto a las muestras C-AgCdS y N-AgCdS puede justificarse al formarse la heterounión

Ag₂S/CdS junto con una mayor proporción de estructuras tipo nanobarra que favorecen la deslocalización de los electrones y huecos, así como su efectiva separación por el efecto combinado entre la presencia de QD y Ag₂S.

5.4. Influencia de la temperatura

5.4.1. Metodología experimental

La preparación de las muestras de sulfuro de cadmio modificado con Ag (AgCdS) se realizó mediante síntesis solvotérmica en etilendiamina empleando como precursor acetato de cadmio ($\text{Cd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y tiourea ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$, Tu) como fuente de azufre, de acuerdo a los resultados de optimización estudiados en los apartados anteriores. La síntesis solvotérmica se lleva a cabo empleando un autoclave el cual se mantiene durante 12 horas a las diferentes temperaturas de estudio seleccionadas: 90 °C, 120 °C, 150 °C y 190 °C. Una vez transcurrido el tiempo de síntesis, se recuperan las muestras sólidas para su lavado con etanol/agua y posterior secado a vacío a 70 °C durante 2 horas. Con el fin de evaluar el efecto de la temperatura sobre la estructura del CdS, se sintetizaron también muestras de referencia de CdS a las mismas temperaturas. En la Tabla 5.17 se resumen las series de fotocatalizadores preparados y la nomenclatura usada para nombrarlos.

Tabla 5.17. *Catalizadores y nomenclatura de las muestras de la serie correspondiente al estudio del efecto de la temperatura*

Temperatura síntesis (°C)	Muestras Referencia	Muestras modificadas con Ag
90	CdS-90	AgCdS-90
120	CdS-120	AgCdS-120
150	CdS-150	AgCdS-150
190	CdS-190	AgCdS-190

5.4.2. Caracterización fisicoquímica

5.4.2.1. Análisis químico y textural

La composición química superficial de las series de fotocatalizadores CdS-T y AgCdS-T se determinó mediante fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF). Los datos resultantes del análisis TXRF (Tabla 5.18) indican que todas las muestras de las series CdS-T y AgCdS-T tienen una relación atómica Cd/S similar e independiente de la temperatura empleada la síntesis. En todas las muestras esta relación es inferior a la unidad lo cual indica defecto de Cd en superficie. Este déficit puede estar asociado a la presencia en superficie de etilendiamina, pues los ligandos de tipo amina pueden coordinarse con los iones Cd^{2+} de la superficie [20]. La concentración de plata en las muestras de la serie AgCdS-T presenta un valor inferior al teórico, excepto en la muestra preparada a 90 °C (AgCdS-90) cuya concentración en superficie es superior. La mayor concentración superficial de Ag en la muestra AgCdS-90 puede estar asociada, como se discutirá más adelante, al limitado desarrollo superficial de las nanoestructuras de CdS, consecuencia de la baja temperatura de síntesis que puede favorecer la segregación superficial de las especies de plata.

Tabla 5.18. Composición química superficial (at %) de los fotocatalizadores de las series CdS-T y AgCdS-T determinada por TXRF

T (°C)	CdS-T			AgCdS-T				
	% Cd	% S	Cd/S	% Cd	% S	% Ag	Cd/S	Ag/S
90	48.7	51.3	0.95	43.8	48.7	7.5	0.9	0.15
120	49.0	51.0	0.96	45.8	52.1	2.1	0.88	0.04
150	48.5	51.5	0.94	46.6	50.4	3	0.92	0.06
190	48.6	51.4	0.95	46.2	51.3	2.5	0.9	0.05

Las propiedades texturales de las muestras de las series CdS-T y AgCdS-T se determinaron a partir de sus isotermas de adsorción-desorción de N_2 (Figura 5.39). De acuerdo a la clasificación de la IUPAC, todas las muestras presentan isotermas de adsorción-desorción de tipo II, correspondiente a materiales macroporosos con una baja contribución de estructuras mesoporosas. En todas las muestras el ciclo de histéresis de las isotermas es de tipo H3, característico de poros de tipo laminar derivados de la aglomeración de las nanopartículas de CdS. El aumento de la

temperatura provoca en ambas series un estrechamiento en la distribución del tamaño de poro a causa de los cambios morfológicos que sufren las muestras, tal y como se observa en los gráficos insertados en la Figura 5.39.

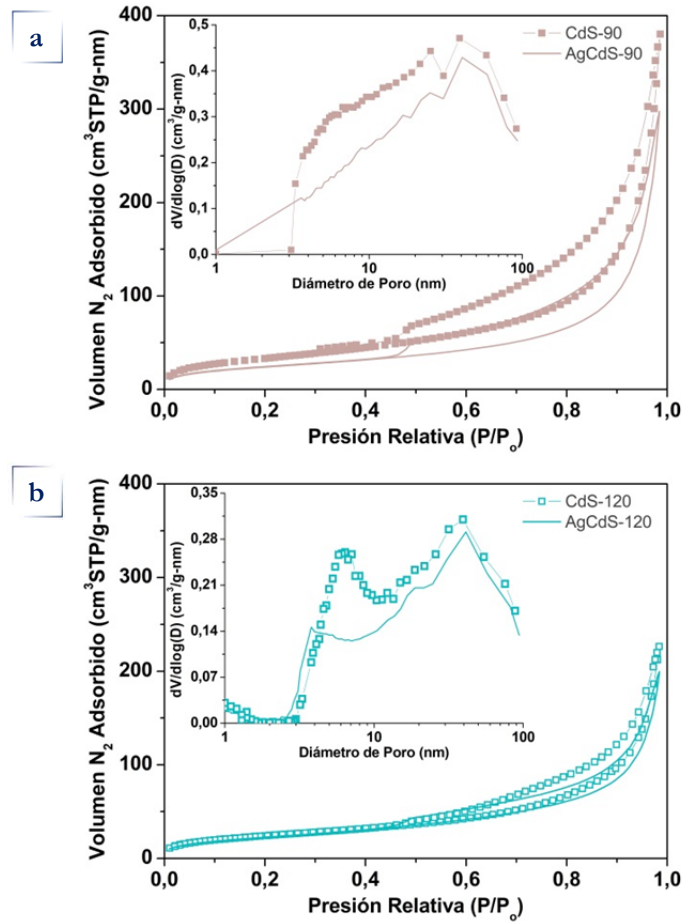


Figura 5.39. Isothermas de adsorción/desorción de N_2 y diámetro medio de poro de los fotocatalizadores de las series CdS-T (símbolos) y AgCdS-T (líneas): (a) $T=90^{\circ}\text{C}$; (b) $T=120^{\circ}\text{C}$; (c) $T=150^{\circ}\text{C}$ and (d) $T=190^{\circ}\text{C}$ (Cont.)

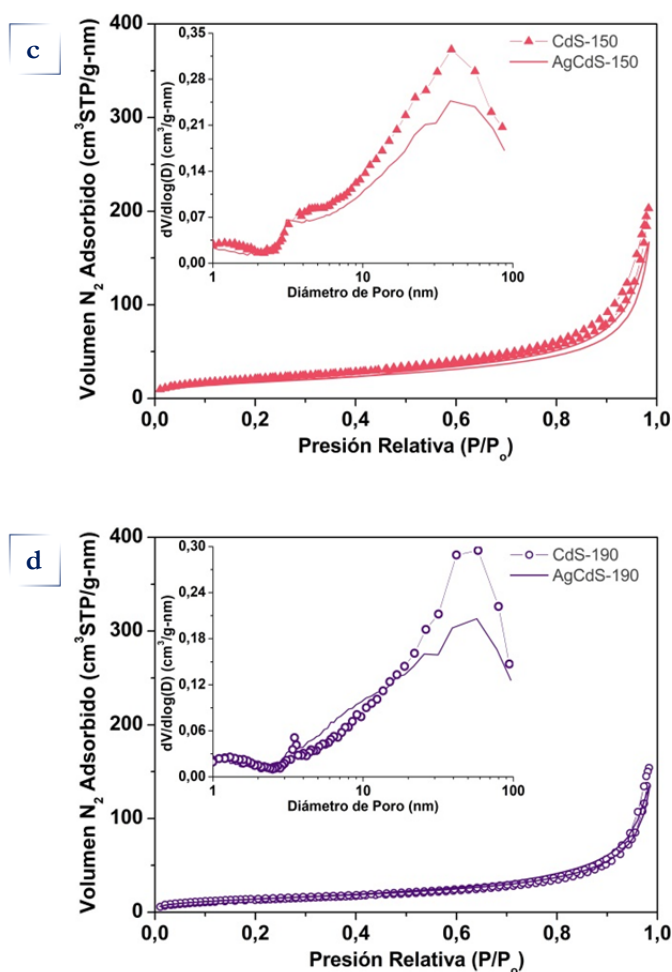


Figura 5.39. (Cont.) Isotermas de adsorción/desorción de N_2 y diámetro medio de poro de los fotocatalizadores de las series CdS-T (símbolos) y AgCdS-T (líneas): (a) $T=90\text{ }^{\circ}\text{C}$; (b) $T=120\text{ }^{\circ}\text{C}$; (c) $T=150\text{ }^{\circ}\text{C}$ and (d) $T=190\text{ }^{\circ}\text{C}$

A partir de las isotermas de adsorción-desorción de N_2 se han calculado los datos de área superficial BET y diámetro medio de poro que se encuentran recopilados en la Tabla 5.19. El área superficial específica de las muestras de la serie de referencia CdS-T decrece al aumentar la temperatura de síntesis desde $122.6\text{ m}^2/\text{g}$ para la muestra preparada a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ (CdS-90) hasta $48.9\text{ m}^2/\text{g}$ para la muestra preparada a $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ (CdS-190). Esta reducción del área superficial es indicativa de un colapso de la estructura porosa del CdS al aumentar la temperatura de síntesis derivada de cambios en el tamaño y agregación de las partículas primarias de CdS. La evolución de la distribución del diámetro medio de poro (imágenes insertadas en las gráficas de la Figura 5.39) en las muestras de la serie CdS-T confirma la pérdida de mesoporosidad

con el aumento de la temperatura de síntesis. Las muestras modificadas con plata (serie AgCdS-T), mostraron menor área superficial respecto a las muestras análogas de referencia CdS-T, especialmente en el caso de la muestra preparada a menor temperatura. El menor área superficial observada en las muestras AgCdS-T indica importantes cambios en las partículas de CdS-Ag asociados a modificaciones en el tamaño y agregación de las partículas primarias CdS-Ag y derivados de la presencia de Ag^+ en la síntesis. En línea con la tendencia observada en las muestras de la serie de referencia CdS-T, el área superficial de las muestras AgCdS-T desciende al aumentar la temperatura de síntesis (de 87.9 m^2/g de en la muestra AgCdS-90 a 52.2 m^2/g en la muestra AgCd-190, Tabla 5.19).

Tabla 5.19. Área específica BET (m^2/g) y diámetro medio de poro (nm) obtenidos a partir de las isotermas de adsorción-desorción de N_2 de las series de fotocatalizadores CdS-T y AgCdS-T

T (°C)	Área específica BET (m^2/g)		Diámetro medio de poro (nm)	
	CdS-T	AgCdS-T	CdS-T	AgCdS-T
90	122.6	87.9	39	40.5
120	89.2	84.6	39.5	41.3
150	78.9	65.2	39	38.4
190	48.9	52.2	58.3	57.2

5.4.2.2. Difracción de rayos X

Los perfiles de difracción de rayos X de las muestras de la serie de referencia CdS-T que se recogen la Figura 5.40a presentan las reflexiones principales típicas de la fase hexagonal de CdS (JCPDS: 01-077-2306). Las muestras preparadas a menor temperatura (CdS-90 y CdS-120) también presentan pequeños picos de difracción asociados a la presencia de la fase cúbica del CdS (JCPDS: 01-075-0581). La cristalinidad del CdS en las muestras de la serie CdS-T aumenta con el incremento en la temperatura de síntesis, tal y como indica la mayor intensidad y estrechamiento de los picos de difracción de la fase hexagonal del CdS. La evolución del tamaño de cristalita del CdS en las muestras de la serie CdS-T (Tabla 5.20, calculado a partir de la ecuación de Debye-Scherrer aplicada al plano (002)) indica un aumento significativo

del tamaño cristalino del CdS con el incremento de la temperatura de síntesis (de 14.1 nm en la muestra CdS-90 a 51 nm en la muestra CdS-190, Tabla 5.20).

La relación de intensidades de los planos (100)/(002) de la fase hexagonal del CdS en las muestras de la serie CdS-T es mucho menor (Tabla 5.20) a la correspondiente al patrón de CdS hexagonal, lo que indica un crecimiento preferencial de las nanoestructuras de CdS en la dirección [001]. La imagen insertada en la Figura 5.40b, muestra un desplazamiento en la posición de los picos de difracción de la fase hexagonal del CdS hacia menores ángulos con el aumento de la temperatura de síntesis. Este desplazamiento es el resultado de la reducción de las tensiones de red (ϵ) calculadas a través de la pendiente del gráfico Williamson-Hall (Figura 5.40b y Tabla 5.20). La pendiente negativa en el gráfico Williamson-Hall en las muestras de la serie CdS-T es un indicador de que la tensión reticular en las partículas de CdS es de compresión, reduciéndose gradualmente a medida que la temperatura de síntesis aumenta debido al mayor ordenamiento de los dominios cristalinos. En el caso específico de la muestra CdS-90, la baja temperatura de síntesis limita la nucleación favoreciendo la coexistencia de la fase cúbica y hexagonal, de ahí que manifieste una mayor tensión de red como resultado de las distorsiones durante el crecimiento de las nanoestructuras de CdS.

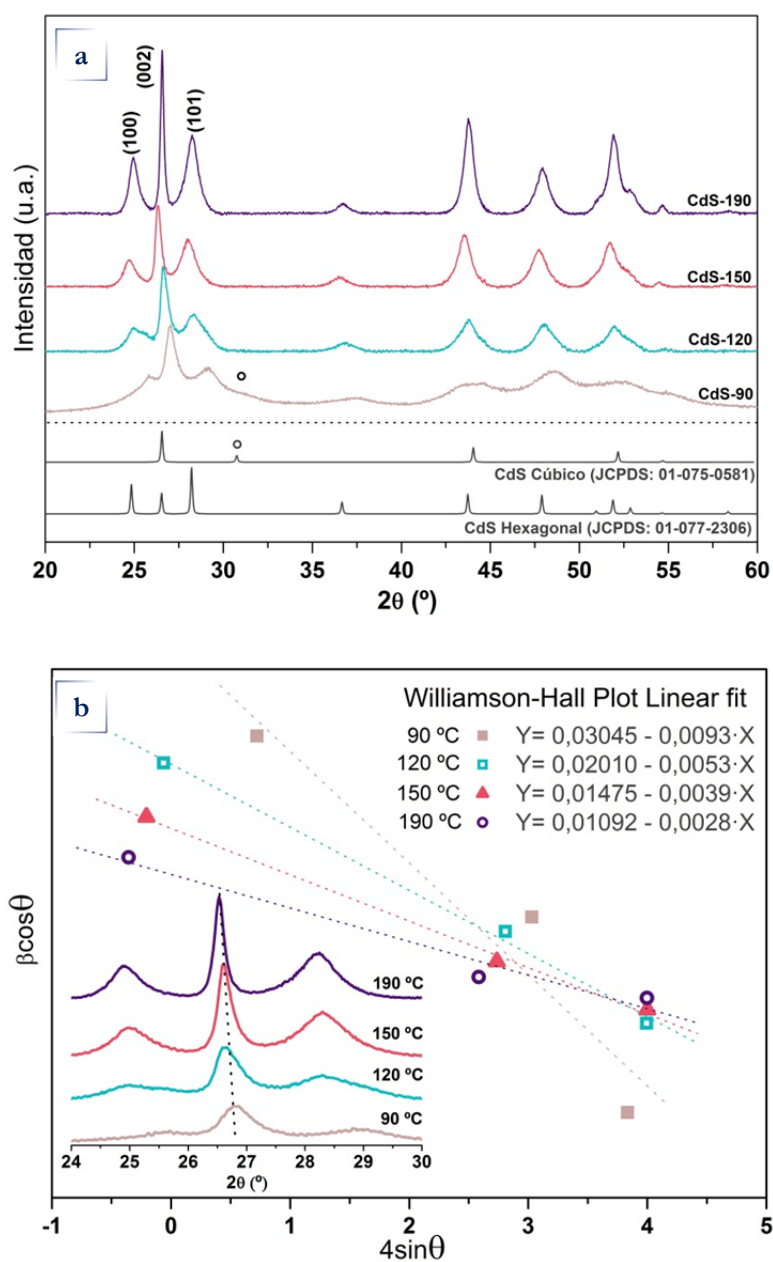


Figura 5.40. XRD de las muestras de la serie CdS-T: a) perfiles de difracción y b) cálculo de la tensión de red (ϵ) mediante ajuste lineal por el método Williamson-Hall

Tabla 5.20. *Tamaño de cristalita, intensidad relativa y tensiones de red de las muestras de la serie CdS-T obtenidas a partir de sus perfiles XRD*

	Dp (nm)	Intensidad relativa	Tensión de red
	002	$I_{(100)}/I_{(002)}$	ε
CdS-90	14.1	0.302	-0.0093
CdS-120	18.3	0.285	-0.0053
CdS-150	31.5	0.309	-0.0039
CdS-190	51	0.318	-0.0028

La Figura 5.41a muestra los perfiles de difracción de los fotocatalizadores de la serie AgCdS-T. Al igual que en la serie CdS-T, los perfiles de difracción se corresponden en todas las muestras con la fase hexagonal del CdS (JCPDS: 01-077-2306). En los fotocatalizadores preparados a temperaturas inferiores a 150 °C se detectan adicionalmente pequeños picos de difracción correspondientes a la fase monoclinica del sulfuro de plata, Ag₂S (JCPDS: 00-014-0072). Esta fase tiende a reducir su intensidad con el aumento en la temperatura de síntesis, apareciendo en las muestras preparadas a temperatura superior a 150 °C picos de difracción correspondientes a la fase cúbica de plata metálica (JCPDS: 00-004-0783). La ligera modificación del perfil del pico de difracción del plano (002) de la fase hexagonal de CdS en las muestras de la serie AgCdS-T (Figura 5.42) es indicativo de que además de la fase de CdS, existe cierto grado de inserción de iones Ag⁺ en la estructura del CdS. Destaca la muestra AgCdS-90 (Figura 5.42a), en la que se observan dos picos de difracción desfasados 0.3°. El pico de difracción localizado a 26.8° coincide con el observado en su análogo de referencia CdS-90, mientras que el pico de mayor intensidad desplazado a menor ángulo (26.5°) puede estar asociado a la formación de nanoestructuras de CdS con un mayor grado de inserción de Ag⁺. A medida que la temperatura aumenta, el pico a 26.8° tiende a desplazarse hacia menor ángulo, al igual que ocurre en la serie CdS-T, mientras que la tendencia del pico localizado a 26.5° se desplaza ligeramente hacia mayor ángulo Figura 5.42. En la muestra preparada a 190°C no se observa desplazamiento en los picos de difracción de las especies de CdS ya que la ausencia de Ag⁺ en favor de la reducción hacia Ag⁰ impide su incorporación a las nanoestructuras de CdS.

La cristalinidad del CdS en las muestras de la serie AgCdS-T es ligeramente inferior a la de sus homólogos de la serie de referencia CdS-T y como en éstos aumenta con el aumento en la temperatura de síntesis. La evolución del tamaño de cristalita del CdS en las muestras de la serie AgCdS-T (Tabla 5.21, calculado a partir de la ecuación de Debye-Scherrer aplicada al plano (002)) presenta un aumento significativo del tamaño cristalino del CdS-Ag con el aumento de la temperatura de síntesis pero con valores inferiores a los observados en la serie de referencia CdS-T. También las muestras de la serie AgCdS-T presentan una relación de intensidades de los planos (100)/(002) de la fase hexagonal del CdS inferiores (Tabla 5.21) a los correspondientes al patrón de CdS hexagonal, lo que indica un crecimiento preferencial de las nanoestructuras de CdS-Ag en la dirección [001]. Las relaciones de intensidades de los planos (100)/(002) en las muestras de la serie AgCdS-T son superiores a los observados en las muestras de la serie de referencia CdS-T lo que supone un menor crecimiento preferencial de las nanoestructuras de CdS-Ag en la dirección [001] por la presencia de los iones Ag^+ en la síntesis.

Los ligeros desplazamientos de los perfiles de difracción de las muestras AgCdS-T están asociados al efecto de la temperatura sobre la cristalinidad del CdS y al grado de inserción de iones Ag^+ en su estructura. La Figura 5.42A muestra el desplazamiento del pico 26.8° hacia menor ángulo debido al aumento de la cristalinidad del CdS con la temperatura, en línea con lo observado en la serie CdS-T. Asimismo, el incremento de la temperatura implica también una reducción de la inserción de plata en la estructura del CdS que se observa a través del ligero desplazamiento del pico a 26.5° hacia mayor ángulo de difracción (Figura 5.42B). El análisis de las tensiones de red mediante el método Williamson-Hall (Figura 5.41b), muestra valores del parámetro ϵ menores a los calculados para las muestras de la serie de referencia CdS-T, lo que parece indicar que la plata actúa como un catión que equilibra la tensión de la red cristalina. En el caso del fotocatalizador AgCdS-90, el ajuste lineal no es posible debido a la elevada anisotropía de la muestra, que requiere otros métodos de cálculo cristalográficos [59].

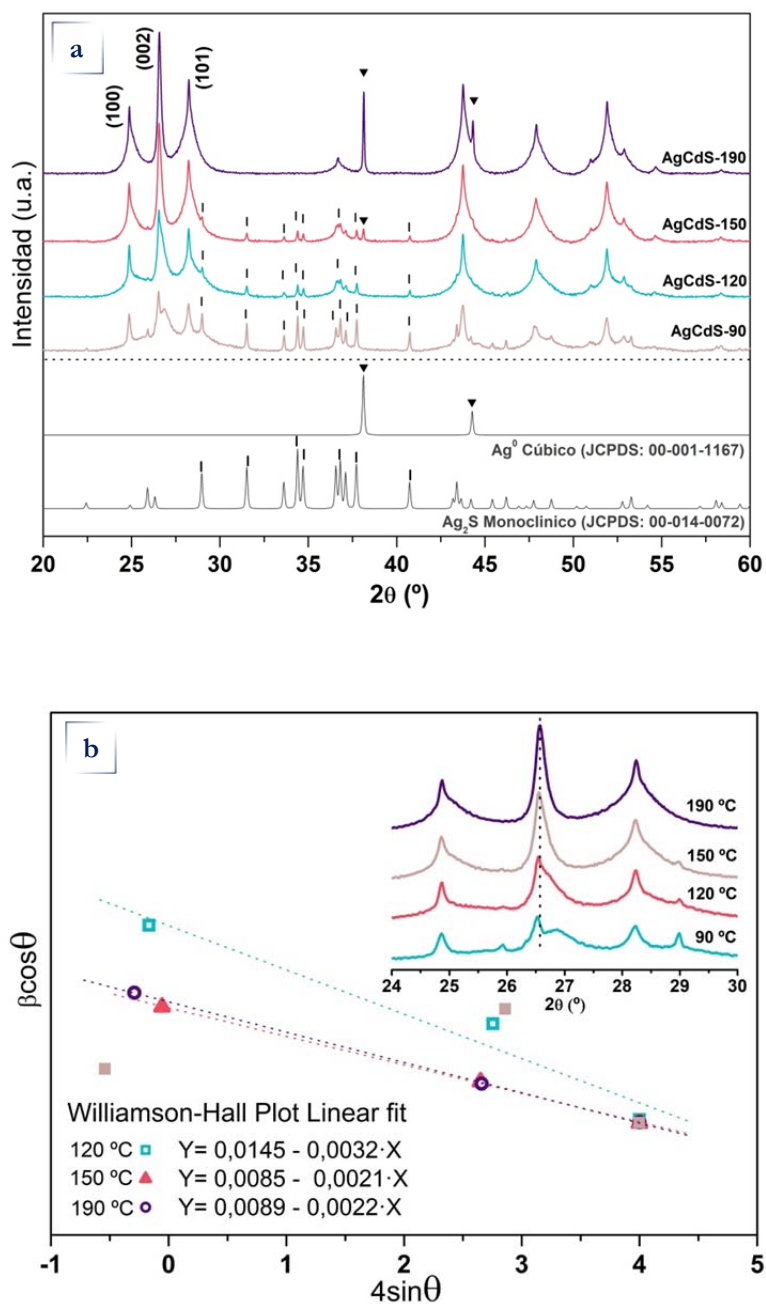


Figura 5.41. XRD de las muestras de la serie AgCdS-T: a) perfiles de difracción y b) cálculo de la tensión de red (ϵ) mediante ajuste lineal por el método Williamson-Hall

Tabla 5.21. Tamaño de cristalita, intensidad relativa y tensiones de red de las muestras de la serie AgCdS-T obtenidas a partir de sus perfiles XRD

	Dp (nm)	Intensidades relativas	Tensión de red
	002	$I_{(100)}/I_{(002)}$	ϵ
AgCdS-90	13.1	0.614	-
AgCdS-120	15.6	0.594	-0.0032
AgCdS-150	37.6	0.492	-0,0021
AgCdS-190	39.3	0.473	-0.0022

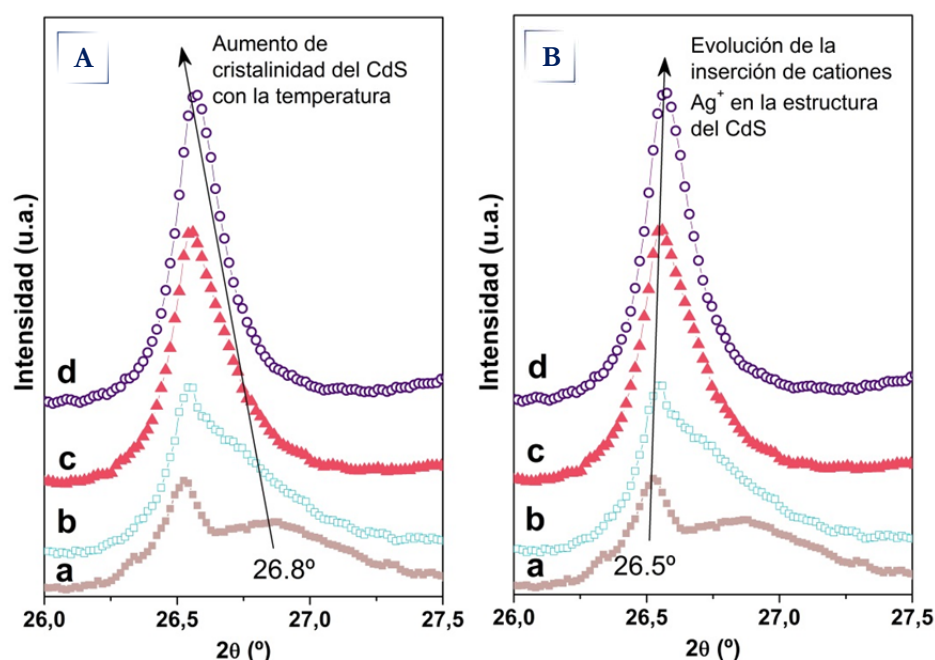


Figura 5.42. Desplazamiento relativo de los picos de difracción del plano (002) debido a la modificación de la cristalinidad (A) y a la inserción de cationes Ag^+ (B) en las muestras de la serie AgCdS-T: a) $T=90\text{ }^{\circ}C$, b) $T=120\text{ }^{\circ}C$, c) $T=150\text{ }^{\circ}C$ y d) $T=190\text{ }^{\circ}C$

5.4.2.3. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

La composición química superficial y el estado de oxidación de los elementos en superficie de las muestras de la serie AgCdS-T se determinaron mediante XPS. Los espectros XPS de los niveles Cd 3d, S 2p y Ag 3d se presentan en la Figura 5.43 y sus respectivas energías de ligadura se encuentran tabuladas en la Tabla 5.22.

Las energías de ligadura correspondientes a los niveles Cd 3d_{5/2} y S 2p (Figura 5.43 a y b) se localizan en torno a 404.6 eV y 161.2 eV respectivamente que son valores que se corresponden con las energías de ligadura típicas de cationes Cd²⁺ y de aniones S²⁻ en un entorno de CdS [24]. En el caso del nivel S 2p es apreciable un leve desplazamiento de la energía de ligadura hacia mayores valores en las muestras preparadas a mayor temperatura lo que es indicativo de una modificación del entorno de los aniones S²⁻ en la estructura del CdS probablemente relacionado con la aparición de vacantes de azufre a partir de la formación de especies metálicas de plata como se ha observado anteriormente mediante XRD. El nivel Ag 3d presenta una única contribución en las muestras preparadas a temperatura inferior a 120 °C (AgCdS-90 y AgCdS-120, Figura 5.43 c y d) que se sitúa a 367.2 eV y que está asociada a iones Ag⁺ en un entorno de Ag₂S [25]. En el caso de las muestras preparadas a temperatura superior a 150 °C (AgCdS-150 y AgCdS-190, Figura 5.43 e y f) el nivel Ag 3d presenta una segunda componente minoritaria a energías de ligadura superior (368.4-369 eV) que es característica de plata en estado metálico [24,25]. El porcentaje de plata metálica en estas muestras depende de la temperatura de síntesis alcanzando el mayor porcentaje relativo en la muestra preparada a 150 °C (Tabla 5.22).

A partir de la integración de las áreas de los espectros de los niveles Cd 3d, S 2p y Ag 3d y aplicando los factores de sensibilidad atómica correspondientes se calcularon las concentraciones superficiales de Cd, S y Ag recogidas en la Tabla 5.22. Las muestras AgCdS-T preparadas a temperaturas superiores a 120 °C, y especialmente la muestra preparada a 190 °C, presentan concentraciones de azufre y plata inferiores a los valores nominales. El descenso en la concentración de azufre en estas muestras puede ser consecuencia del aumento en el número de vacantes con el aumento en la temperatura de síntesis mientras que la menor concentración de especies superficiales de plata puede estar relacionada con un aumento en el tamaño de las especies segregadas de plata tal y como se observó mediante XRD (Figura 5.41).

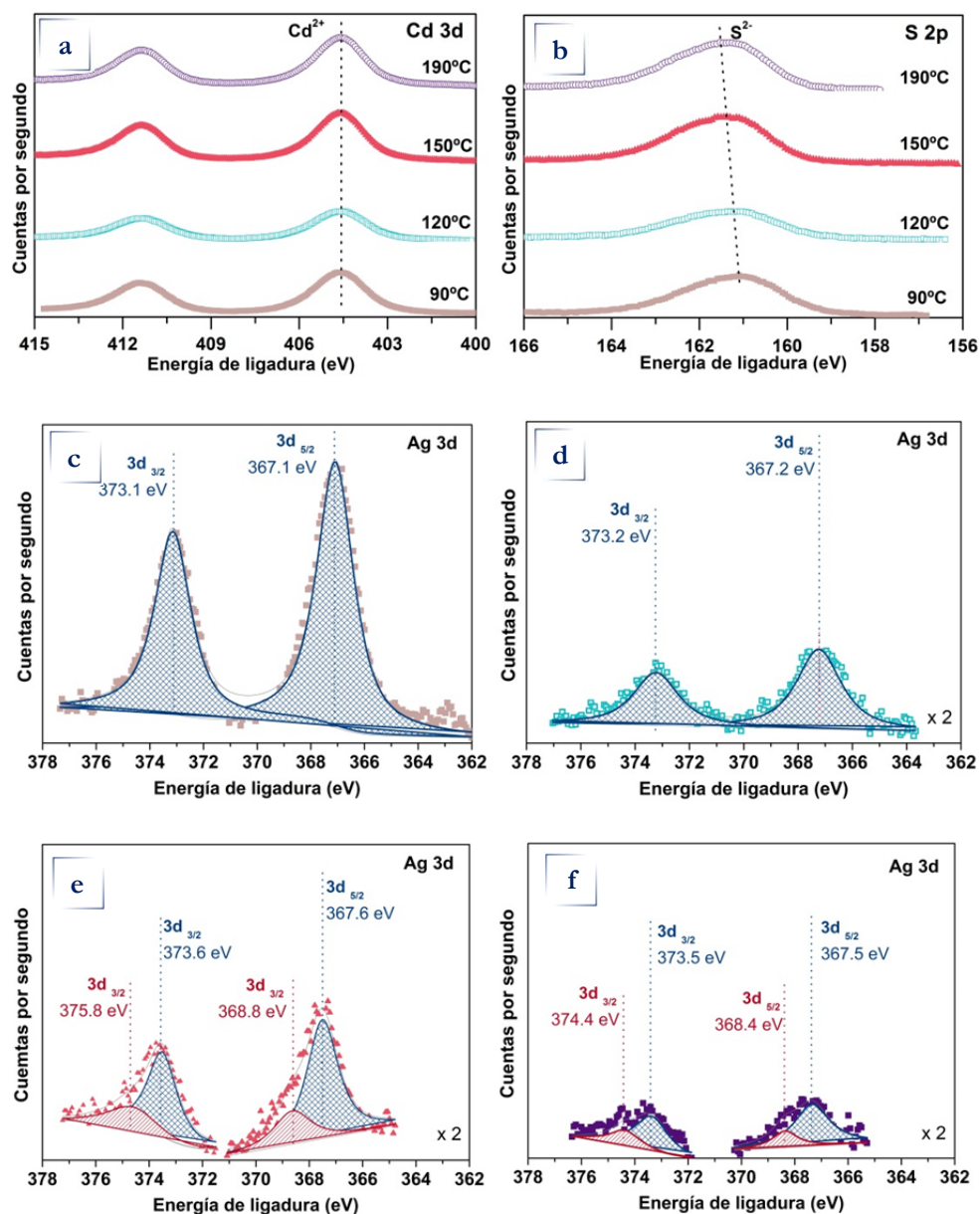


Figura 5.43. Espectros XPS de la serie AgCdS-T correspondientes a las regiones: (a) Cd 3d y (b) S 2p y los correspondientes a la región Ag 3d a las temperaturas (c) T=90°C, (d) T=120°C, (e) T=150°C y (f) T=190°C

Tabla 5.22. Energías de ligadura XPS de los niveles $Cd\ 3d$, $Ag\ 3d$ y $S\ 2p$ y porcentajes atómicos de los elementos en superficie en las muestras de la serie $AgCdS-T$

	$Cd\ 3d_{5/2}$	$S\ 2p$	$Ag\ 3d_{5/2}$	% Cd	% S	% Ag
AgCdS-90	404.7	161.2	367.1	41.3	56.9	1.8
AgCdS-120	404.6	161.3	367.2	52.1	47.5	0.4
AgCdS-150	404.6	161.4	367.2 (81.4)/369 (18.6)	53.8	45.8	0.4
AgCdS-190	404.6	161.4	367.5 (91)/368.4 (9)	52.9	46.9	0.2

5.4.2.4. Espectroscopia UV-Vis

La Figura 5.44 muestra los espectros UV-Vis de las series de fotocatalizadores $CdS-T$ y $AgCdS-T$ de acuerdo a la representación de la función de Kubelka-Munk ($F(R)$). A partir de los espectros UV-Vis se ha calculado el ancho de banda prohibida o band gap de las muestras mediante el método de Tauc y sus valores numéricos se encuentran recogidos en la Tabla 5.23.

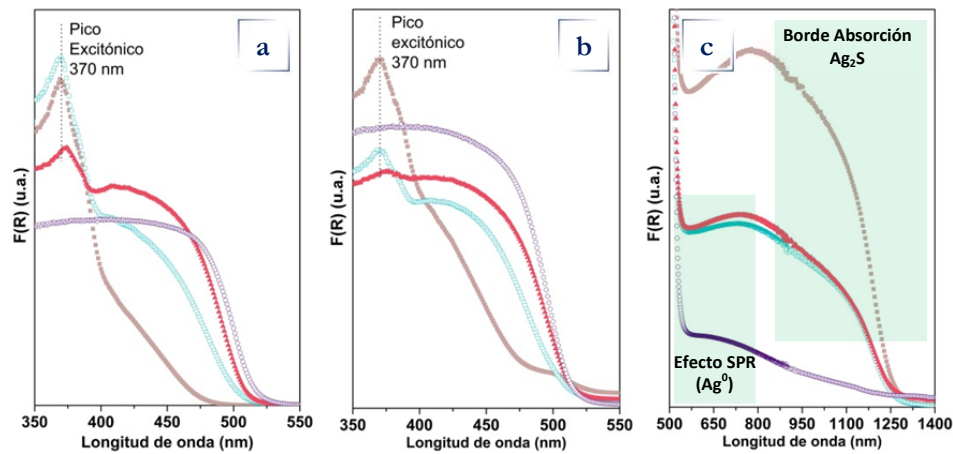


Figura 5.44. Espectros UV-Vis de los fotocatalizadores de las series (a) $CdS-T$, (b) $AgCdS-T$ y (c) ampliación en el intervalo 500-1400 nm de las muestras $AgCdS-T$: (■) $T=90^\circ C$; (□) $T=120^\circ C$; (▲) $T=150^\circ C$ y (○) $T=190^\circ C$

Tabla 5.23. Band Gap, energía de Urbach (Eu), radio de los QD y área del pico excitónico calculados para las series CdS-T y AgCdS-T a partir del análisis de los espectros UV-vis

	Band Gap (eV)		Eu (meV)		Radio QD (nm)		Área pico excitónico (u.a.)	
	CdS-T	AgCdS-T	CdS-T	AgCdS-T	CdS-T	AgCdS-T	CdS-T	AgCdS-T
90	2.77 3.08	2.71 2.36	2.01	1.98	2.01	1.98	47	28
120	2.55 3.08	2.54	1.75	1.72	1.75	1.72	294	57
150	2.50	2.48	1.73	1.72	1.73	1.72	21	5
190	2.45	2.47	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

Las muestras de ambas series preparadas a temperatura inferior a 120 °C presentan un borde de absorción principal poco definido característico de estructuras con baja cristalinidad. Por el contrario las muestras preparadas a temperaturas superiores presentan un único borde de absorción más definido asociado a la mayor cristalinidad de la fase hexagonal del CdS. Las muestras preparadas a temperatura inferior a 120 °C presentan una doble pendiente en el borde de absorción dentro del intervalo comprendido entre 250 y 550 nm característico de la coexistencia de las fases cúbica y hexagonal del CdS [60-62]. Para todas las muestras de las series CdS-T y AgCdS-T se produce un desplazamiento en el borde de absorción hacia mayores longitudes de onda con el aumento de la temperatura de síntesis como resultado de cambios que afectan a la estructura electrónica de bandas. Este desplazamiento da lugar a un descenso en el ancho de banda prohibida (Tabla 5.23) que se atribuye al reordenamiento y crecimiento de los dominios cristalinos del CdS con una estructura electrónica mejor definida [9]. Este argumento se ve respaldado por la disminución del parámetro relativo a las tensiones de compresión cuando la temperatura aumenta, como se observó mediante XRD (Figura 5.40-5.41 y Tabla 5.20-5.21). Las mayores tensiones de compresión en las muestras preparadas a bajas temperaturas son indicativas de una mayor densidad de defectos superficiales, y por lo tanto es apreciable el ensanchamiento del band gap y los efectos de cola en los espectros UV-Vis [63-65]. Todos los cambios estructurales que generan modificaciones del ancho de la banda prohibida son observables en los espectros UV-vis como resultado de la aparición de nuevos estados electrónicos en las cercanías de la banda de valencia [66].

Estos efectos de cola, también llamados colas de Urbach [66], denotan la presencia de defectos en la red cristalina los cuales pueden cuantificarse por medio del parámetro de Urbach E_u (Tabla 5.23). Este parámetro es mayor en las muestras sintetizadas a bajas temperaturas debido al escaso ordenamiento cristalino. Dicho desorden es más evidente en la serie AgCdS-T, ya que la presencia de plata durante la síntesis dificulta la cristalización de las nanoestructuras de CdS, dando lugar a un menor ordenamiento así como cierta inserción de los propios iones Ag^+ en la red cristalina que afecta a las transiciones electrónicas en las cercanías de los bordes de las bandas de valencia y de conducción.

Las muestras de la serie AgCdS-T presentan valores de band gap inferiores a los de sus homólogos de la serie de referencia CdS-T (Tabla 5.23) que pueden explicarse por la inserción de Ag^+ en la estructura del CdS, tal y como se argumentó en el apartado de análisis XRD, que da lugar a una modificación en la estructura de bandas respecto de las referencias de la serie CdS-T. Las muestras de la serie AgCdS-T presentan adicionalmente un pequeño borde de absorción en el intervalo comprendido entre 1250 y 500 nm (Figura 5.44c) como resultado de la contribución de las especies segregadas Ag_2S y plata metálica Ag^0 , respectivamente, en concordancia con los resultados previos obtenidos mediante XRD (Figura 5.41). Al aumentar la temperatura de síntesis se observa una disminución de la intensidad del borde de absorción localizado a 1250 nm a medida que surge un pequeño borde de absorción entre 500 y 700 nm. De este modo, en la muestra preparada a menor temperatura predomina el borde de absorción atribuible al Ag_2S [67] y a medida que la temperatura alcanza 120 °C - 150 °C, se observa la coexistencia de especies Ag_2S/Ag^0 . La muestra AgCdS-190 mantiene el pequeño borde de absorción relativo a la contribución de la plata metálica, que al absorber una fracción de los fotones incidentes, ejerce el llamado efecto *SPR* generando un campo eléctrico capaz de atraer electrones a su superficie [68].

Un último aspecto a destacar en los perfiles de absorción UV-vis de las muestras de las series CdS-T y AgCdS-T es la presencia de un pico de absorción localizado en torno a los 370 nm en las muestras preparadas por debajo de 150 °C. Este pico de absorción, ya observado en capítulos anteriores, está asociado a la presencia de nanoestructuras de CdS que contienen dominios cristalinos cuyo diámetro es inferior al radio de Bohr (<2.5 nm) conocidas como quantum dots (QD) y que generan un

fuerte efecto de confinamiento cuántico o *SQE* [27]. El tamaño de estas estructuras se ha calculado aplicando la ecuación de Brus [26], obteniendo en todos los casos dominios cristalinos por debajo de 2 nm (Tabla 5.23). Con el objetivo de evaluar cuantitativamente la relación existente entre la temperatura de síntesis y la cantidad de estructuras QD se ha estimado la densidad de QD a través de la integración del pico de absorción a 370 nm. La Tabla 5.23 refleja cómo en ambas series las muestras preparadas a 120 °C presentan la mayor densidad de QD. Las muestras de la serie AgCdS-T presentan menor densidad de QD que sus homólogos de la serie de referencia CdS-T lo que indica un menor desarrollo de este tipo de estructuras que puede estar asociado a que la presencia de plata modifica el mecanismo de formación de las nanoestructuras durante la etapa de nucleación del CdS como se discutirá más adelante.

5.4.2.5. Fotoluminiscencia

Los espectros de fotoluminiscencia (PL) de los fotocatalizadores de las series CdS-T y AgCdST medidos a temperatura ambiente y aplicando una longitud de onda de excitación de 375 nm se encuentran representados en las Figuras 5.45 y 5.46, respectivamente.

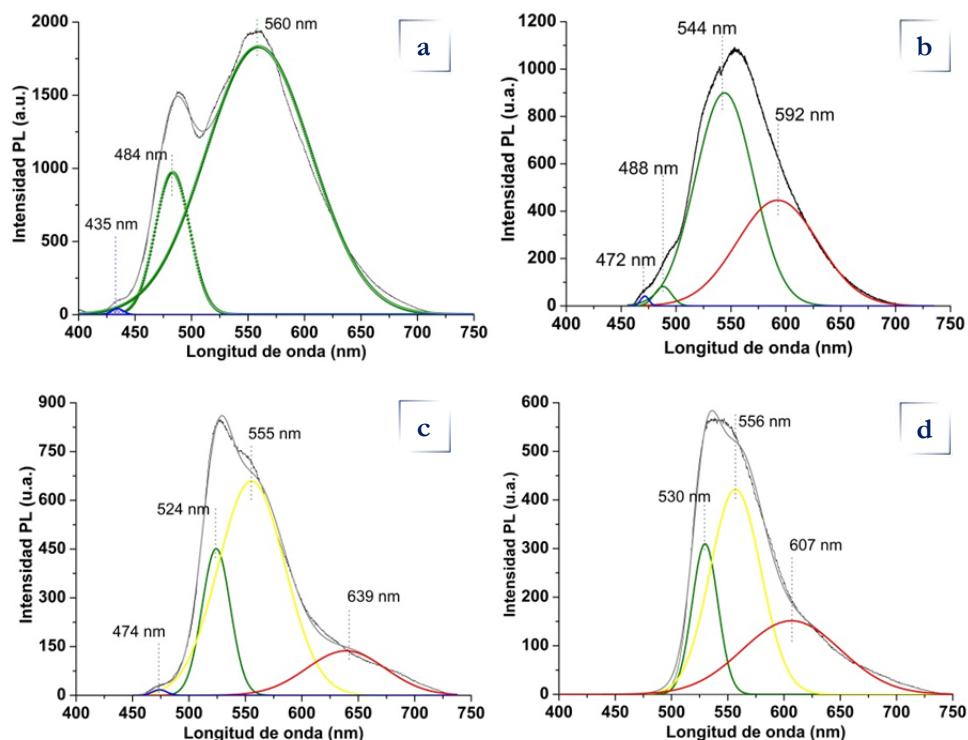


Figura 5.45. Espectros PL a temperatura ambiente, aplicando una longitud de onda de excitación de 375 nm para la serie CdS-T (a: 90 °C; b: 120 °C; c: 150 °C, d: 190 °C)

En todas las muestras analizadas se observa una banda de emisión en el intervalo comprendido entre 480 y 530 nm y cuyo origen está asociado a la transición electrónica entre las bandas de valencia y de conducción [28,69]. Esta banda de emisión tiende a desplazarse hacia mayores longitudes de onda a medida que la temperatura de síntesis aumenta, siguiendo la misma tendencia que se observó previamente en la variación del band gap con la temperatura de síntesis. Los picos excitónicos observados en los espectros de absorción UV-vis (Figura 5.44) generados por la absorción-emisión de los QD, se traducen en picos de emisión de fotoluminiscencia a longitudes de onda por debajo de 480 nm. Estas bandas se desplazan a mayores longitudes de onda y tienden a desaparecer debido al incremento

del tamaño de los QD con el ascenso de la temperatura de síntesis [5,70]. Los espectros PL muestran también una banda de emisión en el intervalo 530-590 nm que de acuerdo a bibliografía [28,69] se generan como resultado de defectos tales como la presencia de Cd^{2+} intersticial (I_{Cd}) o vacantes de Cd (V_{Cd}) en superficie. De acuerdo a los datos UV-Vis y XRD analizados anteriormente, en las muestras preparadas a baja temperatura (90 y 120°C) coexisten las fases cristalográficas cúbica y hexagonal de CdS, que podrían ser el origen de este tipo de emisiones, tal y como explican Lozada-Morales *et al.* [28]. De acuerdo a estos autores, si la transición de fase cúbica a hexagonal no ocurre de manera homogénea, se generan defectos I_{Cd} y V_{Cd} . Estos son conocidos como pares de Frenkel (*Frenkel pairs*), y actúan como niveles aceptores y donadores de electrones en las regiones cercanas a las bandas de conducción y de valencia, respectivamente [28,72]. Las muestras preparadas a temperaturas superiores a 150 °C mostraron también una pequeña banda de emisión a longitudes de onda por encima de 600 nm. Estas emisiones están asociadas comúnmente a defectos profundos causados por la presencia de vacantes de azufre [72] que actúan como centros de recombinación entre los electrones atrapados en las vacantes de azufre (Vs) con los huecos en la banda de valencia (mecanismo Lambe-Click) [32]. Este comportamiento es coherente con la variación en la concentración de azufre determinada mediante XPS (Tabla 5.22). En el caso de la serie AgCdS-T, la emisión en el infrarrojo se ve intensificada por la reducción de Ag^+ hacia Ag^0 , lo cual genera vacantes profundas de azufre en la red cristalina del CdS. En general la intensidad de fotoluminiscencia se ve reducida en las muestras de las series CdS-T a medida que la temperatura de síntesis aumenta, debido a que se minimizan los defectos estructurales al mejorar la cristalinidad de las nanoestructuras de CdS. En el caso de las muestras modificadas con plata, AgCdS-T, éstas presentan emisiones PL de menor intensidad respecto a las muestras homólogas CdS-T, lo que es indicativo de que la presencia de plata disminuye los procesos de recombinación de los portadores de carga.

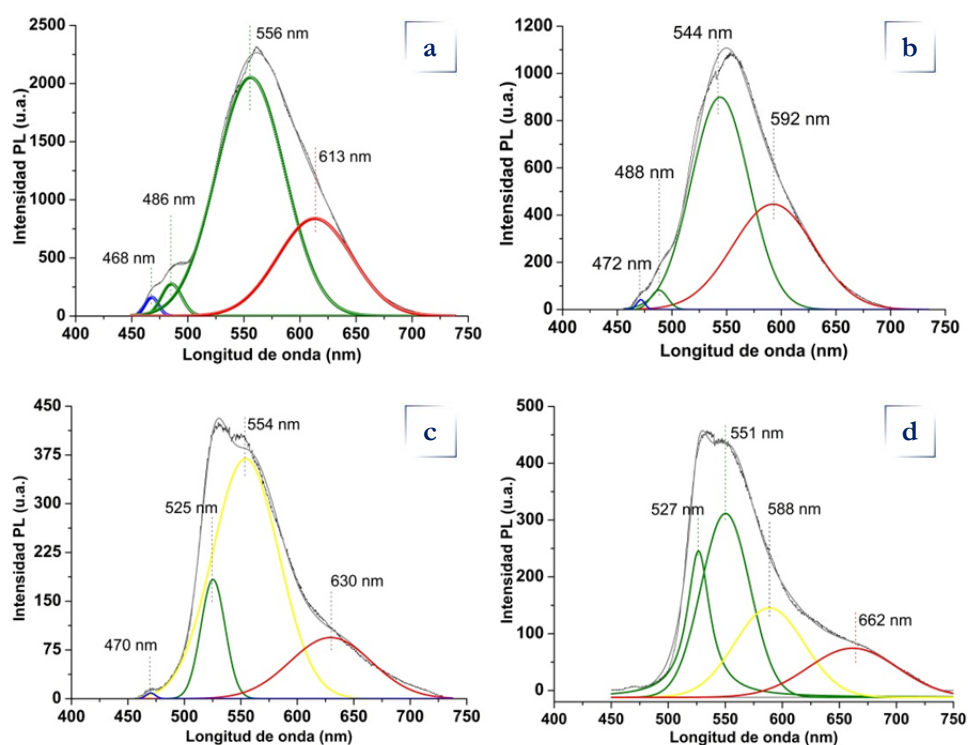


Figura 5.46. Espectros PL a temperatura ambiente, aplicando una longitud de onda de excitación de 375 nm para la serie AgCdS-T (e: 90 °C; f: 120 °C; g: 150 °C; h: 190 °C)

5.4.2.6. Microscopía electrónica de transmisión

Las imágenes TEM (Figura 5.47 y Figura 5.48) indican que la temperatura de síntesis y la presencia de plata influyen de manera importante en la nanomorfología de los fotocatalizadores de las series CdS-T y AgCdS-T. Las imágenes TEM correspondientes a las muestras de la serie CdS-T (Figura 5.47,a-d) presentan una evolución morfológica desde estructuras de tipo laminar en las muestras preparadas a temperatura inferior a 120 °C (CdS-90 y CdS-120 Figura 5.47,a-b), hacia nanobarras bien definidas con elevada relación de aspecto en las muestras preparadas a temperatura superior a 150 °C (CdS-150 y CdS-190 Figura 5.47,c-d). En las muestras de la serie CdS-T se identificaron distancias interplanares de 0.33 nm correspondientes al plano 002 de la fase hexagonal del CdS. Además, en el caso de las muestras sintetizadas a temperatura inferior a 120 °C, se identificaron distancias interplanares de 0.22 nm pertenecientes al plano 002 de la fase cúbica del CdS. También en estas muestras sintetizadas a baja temperatura se observaron dominios cristalinos de

pequeño tamaño asimilables a estructuras de tipo QD, observados previamente mediante espectroscopia UV-vis (Figura 5.44a de UV-vis).

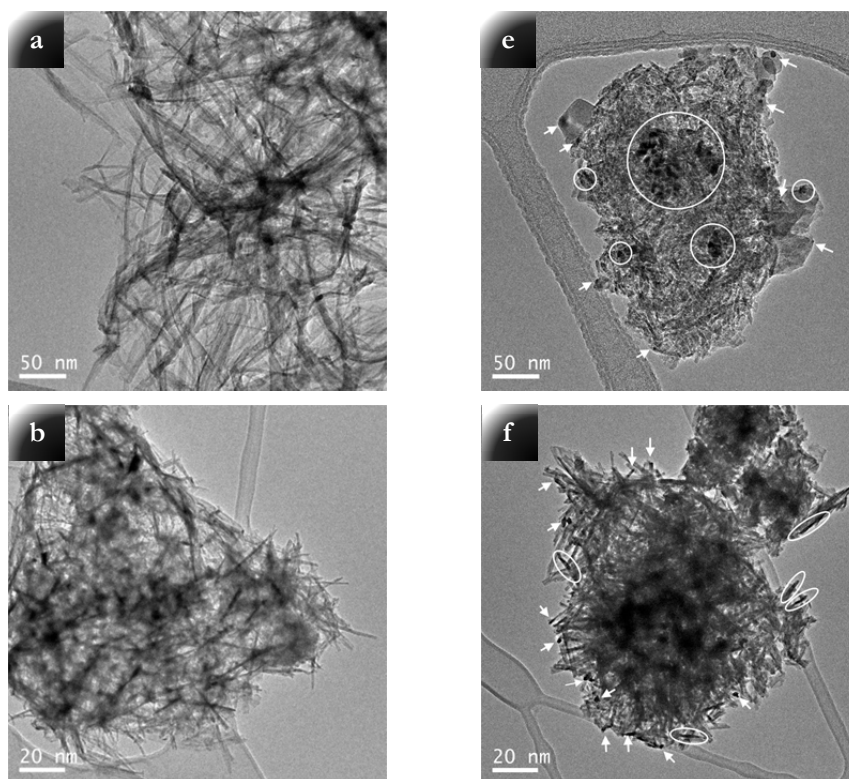


Figura 5.47. Imágenes TEM de los fotocatalizadores: a) CdS-90; b) CdS-120; c) CdS-150; d) CdS-190; e) AgCdS-90; f) AgCdS-120; g) AgCdS-150 y h) AgCdS-190 (Cont.)

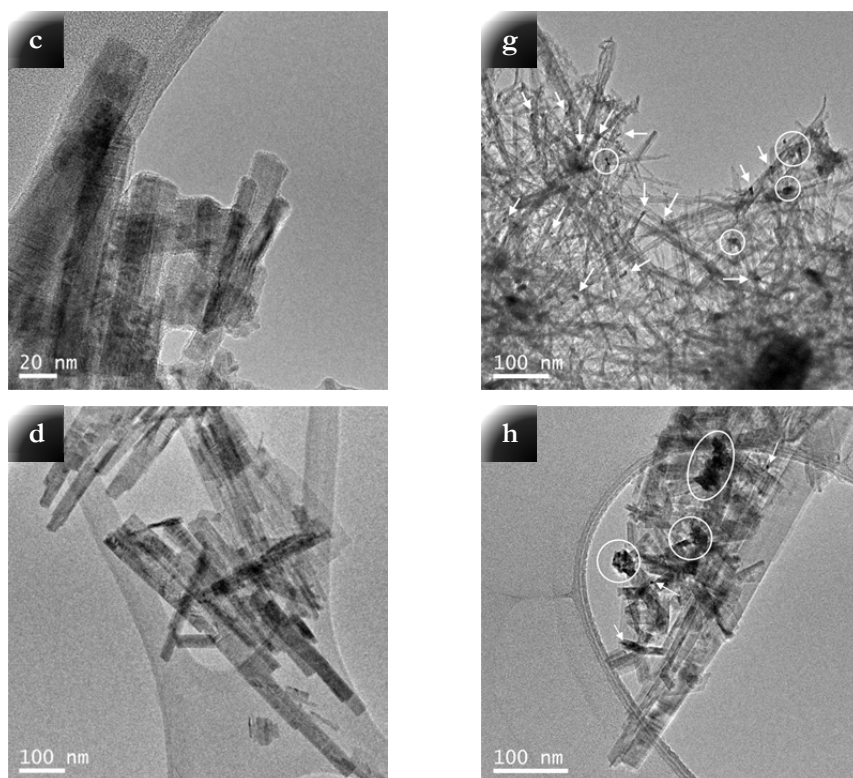


Figura 5.47. (Cont.) Imágenes TEM de los fotocatalizadores: a) CdS-90; b) CdS-120; c) CdS-150; d) CdS-190; e) AgCdS-90; f) AgCdS-120; g) AgCdS-150 y h) AgCdS-190

Las imágenes TEM de las muestras correspondientes a la serie AgCdS-T (Figura 5.47, e-h) presentan también evolución morfológica con el aumento de temperatura de síntesis desde estructuras laminares hacia nanobarras similar a la descrita anteriormente para las muestras de la serie CdS-T. Las imágenes HR-TEM de las muestras de la serie AgCdS-T (Figura 5.48, e-h) presentan además partículas asociadas a la presencia de especies segregadas de plata. Así, las muestras AgCdS-T preparadas por debajo de 150 °C (AgCdS-90, AgCdS-120 y AgCdS-150, Figura 5.48, e-g) presentan dominios cristalinos con distancias interplanares ($d_{221}=0.224$ nm) compatibles con la fase monoclinica de Ag_2S . La muestra AgCdS-T preparada a temperatura superior a 150 °C presenta partículas correspondientes a la fase metálica de plata (Figura 5.48, g-h), en línea con lo observado anteriormente a partir de los resultados XRD.

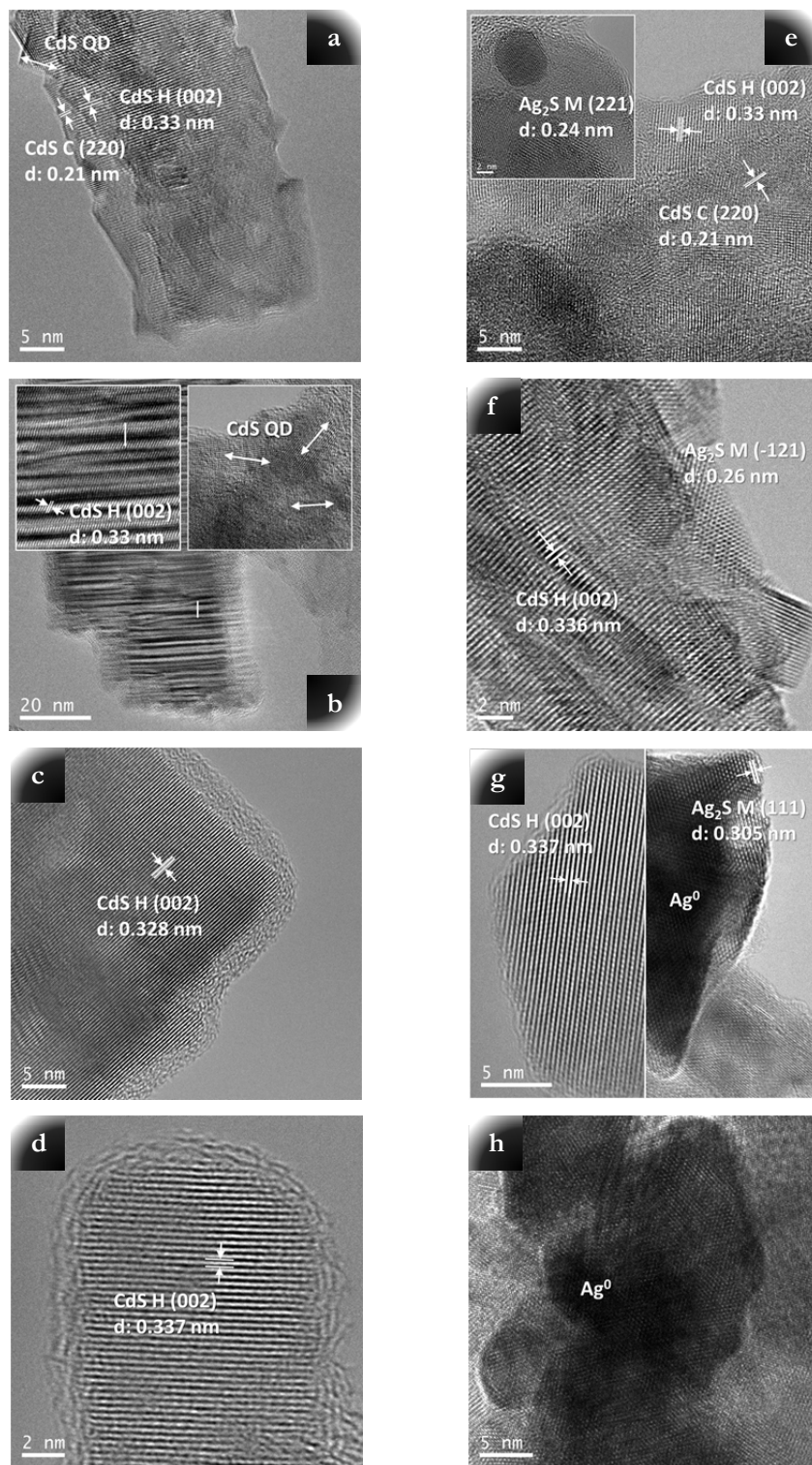


Figura 5.48. Imágenes HR-TEM de los fotocatalizadores: a) CdS-90; b) CdS-120; c) CdS-150, d) CdS-190; e) AgCdS-90; f) AgCdS-120; g) AgCdS-150 y h) AgCdS-190

5.4.3. Medidas de actividad fotocatalítica

La Tabla 5.24 recoge los resultados de producción de hidrógeno y rendimiento cuántico aparente sobre los fotocatalizadores de las series CdS-T y AgCdS-T medidos en suspensión empleando una disolución acuosa 0.05M Na₂S/0.02 Na₂SO₃ bajo irradiación con una lámpara de Xenon de 150 W durante 5 horas.

Tabla 5.24. Producción de hidrógeno y rendimiento cuántico aparente e incremento relativo de actividad sobre los fotocatalizadores de las series CdS-T y AgCdS-T

	Producción de hidrógeno (μmol)	Rendimiento cuántico aparente (AQY,%)
CdS-90	9.55 \pm 2.5	0.028
CdS-120	8.76 \pm 0.18	0.024
CdS-150	4.62 \pm 0.34	0.014
CdS-190	0.95 \pm 0.04	0.003
AgCdS-90	34.43 \pm 1.78	0.100
AgCdS-120	42.9 \pm 2.7	0.118
AgCdS-150	26.71 \pm 4	0.078
AgCdS-190	16.57 \pm 2.2	0.048

Los fotocatalizadores de la serie CdS-T mostraron el máximo de actividad para la muestra preparada a 90 °C (9.55 μmol) y el mayor rendimiento cuántico de la serie (0.028 %). Sin embargo en la serie modificada con plata AgCdS-T, el máximo de actividad se obtuvo en la muestra preparada a 120 °C (42.9 μmol) con un rendimiento cuántico aparente de 0.118 %. Estas diferencias indican el efecto promotor de plata sobre la actividad y capacidad de aprovechamiento de los fotones incidentes. Las muestras AgCdS-T preparadas a temperatura superior a 150 °C presentan un descenso acusado de fotoactividad respecto de las muestras preparadas a menor temperatura

La normalización por unidad de superficie de la producción de hidrógeno sobre las muestras de las series CdS-X y AgCdS-X (Figura 5.49) presenta diferencias entre las muestras lo que es indicativo de que la superficie expuesta de los fotocatalizadores no es un parámetro que justifique dichas diferencias.

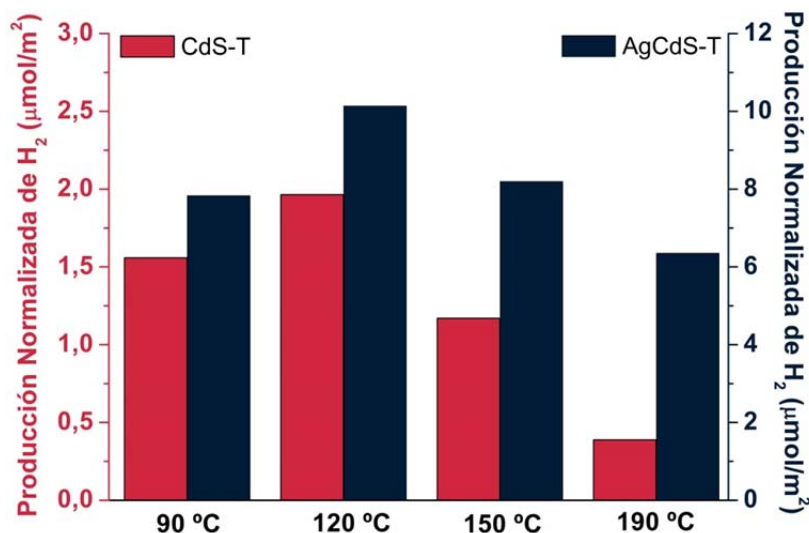


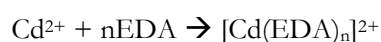
Figura 5.49. Producción de hidrógeno normalizada por unidad de superficie para los fotocatalizadores de las series CdS-T (azul) y AgCdS-T (rojo) (condiciones de reacción: lámpara de Xe de 150W, 50 mg de fotocatalizador en 150 mL de disolución acuosa (0.05M Na₂S/ 0.02M Na₂SO₃))

5.4.4. Discusión

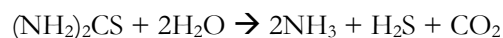
La caracterización físicoquímica de los fotocatalizadores de las series CdS-T y AgCdS-T ha indicado que la temperatura usada en la síntesis solvotérmica produce modificaciones en la nanomorfología, cristalinidad y estado químico tanto de las nanoestructuras de CdS como de las especies de Ag.

El mecanismo de síntesis solvotérmica de las muestras de CdS modificadas con Ag (Ecs 1-5) es análogo al descrito en apartados anteriores del capítulo:

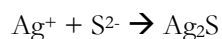
1. Formación del complejo Cd-EDA:



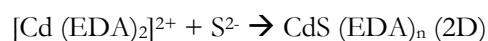
2. Hidrólisis de la tiourea para formar S²⁻:



3. Nucleación-precipitación de Ag₂S:

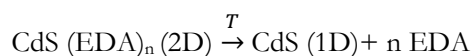


4. Nucleación y formación de CdS en forma de láminas bidimensionales (2D):



En esta etapa es también posible la inserción de Ag⁺ en las láminas bidimensionales de CdS.

5. Crecimiento de estructuras monodimensionales de CdS (1D) a partir de las láminas bidimensionales de CdS (2D) por efecto del aumento de la temperatura:



La presencia de plata produce modificaciones en el mecanismo de síntesis debido a la precipitación inicial de la plata en forma de Ag_2S ($K_{sp} \text{ Ag}^+ : 6 \cdot 10^{-51}$), que puede alterar la etapa de nucleación y crecimiento del CdS y su posterior desarrollo en función de la temperatura. La nucleación del CdS en las muestras AgCdS-T se ve influenciada por la cinética de hidrólisis de la tiourea [12], la precipitación del Ag_2S y la posterior nucleación del CdS para formar láminas bidimensionales (2D) con formación de heterouniones con el sulfuro de plata previamente precipitado. No obstante, y en base a los resultados de XRD y UV-Vis, no se puede descartar cierta inserción de iones Ag^+ en la estructura del CdS durante la nucleación una vez alcanzado el producto de solubilidad correspondiente a la precipitación de los primeros iones Ag^+ en forma de Ag_2S . El crecimiento de las nanoestructuras de CdS viene definida por la temperatura ya que ésta determina la cinética de crecimiento y transformación de las láminas bidimensionales hacia estructuras monodimensionales a través del mecanismo de enrollamiento y fractura (*rolling mechanism* [9,45]). De acuerdo a este mecanismo, con el aumento de temperatura se produce un aumento del tamaño, cristalinidad y formación de las estructuras monodimensionales de CdS. El aumento en la temperatura de síntesis no sólo afecta a la nanoestructuración del CdS, sino también al estado de oxidación de la plata, pues las partículas de Ag_2S pueden sufrir reducción a plata metálica por el disolvente etilendiamina [73].

Los resultados de caracterización fisicoquímica de las muestras CdS-T y AgCdS-T corroboran los efectos que el aumento de la temperatura de síntesis tiene sobre la nanomorfología, estructura y naturaleza de las especies de plata y del CdS en los fotocatalizadores preparados.

La capacidad de absorción de luz del fotocatalizador se asocia a sus propiedades ópticas: la capacidad de absorción y el band gap [74]. La comparación de los valores de band gap de los fotocatalizadores de las series CdS-T y AgCdS-T (Figura 5.50) no indica una relación directa entre el aumento de la capacidad de absorción de luz visible por el descenso en el band gap con un aumento en la fotoactividad. Por el contrario,

se observa menor fotoactividad en los fotocatalizadores que presentan menores valores de band gap. Las muestras que presentan mayor fotoactividad (Figura 5.50) son aquellas cuyos espectros UV-vis indicaban la existencia de estructuras QD que tienen capacidad para absorber luz y producir H_2 [9]. Por lo tanto las estructuras QD desarrolladas en las muestras preparadas a baja temperatura pueden estar relacionadas con la mejora en actividad que presentan estas muestras. La correlación entre la concentración de estas estructuras (Figura 5.44 y Tabla 5.23) y la fotoactividad en las muestras que los contienen están en línea con el importante papel que juegan las estructuras QD en la mejora de la fotoactividad.

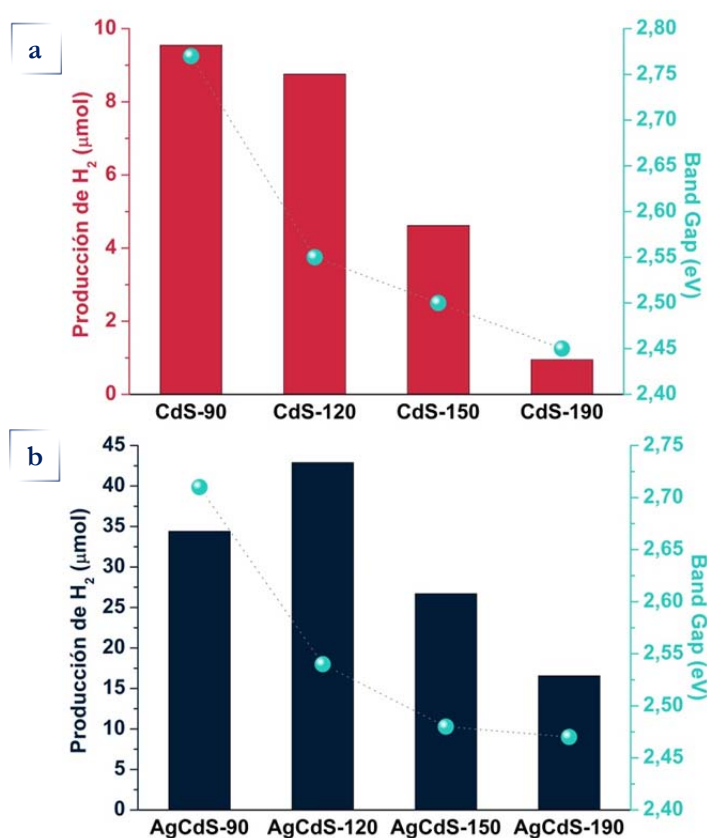


Figura 5.50. Relación entre fotoactividad (columnas) y band gap (●) para los fotocatalizadores de las series (a) CdS-T y (b) AgCdS-T

Además de la capacidad de absorción de luz, también la gestión de las cargas fotogeneradas en el fotocatalizador es un aspecto importante para analizar la fotoactividad. La movilidad de los electrones y huecos se ve afectada por la

cristalinidad, tamaño y defectos superficiales del CdS así como por la presencia de co-catalizadores. La comparación entre el tamaño de cristalita del CdS en las muestras CdS-T y AgCdS-T y su capacidad intrínseca de producción de hidrógeno (Figura 5.51) no muestra relación lo que es indicativo de que aunque la movilidad de cargas asociada al diferente tamaño de las partículas de CdS juega un papel en la actividad de las muestras CdS-X y AgCdS-X, éste no es uno de los factores principales que justifican las diferencias de actividad observadas.

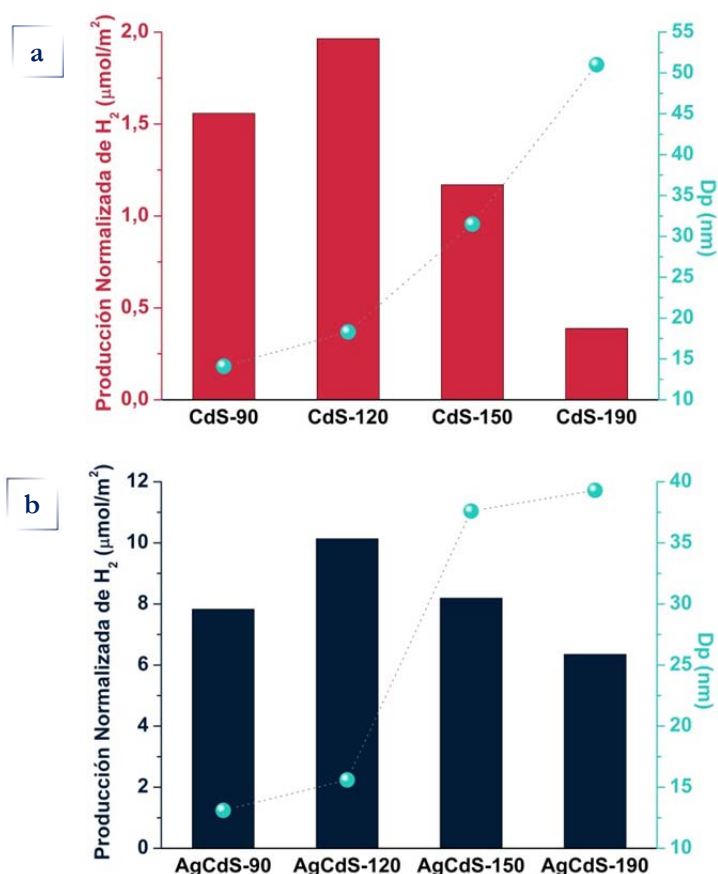


Figura 5.51. Relación entre fotoactividad (columnas) y tamaño de cristalita (●) para los fotocatalizadores de las series (a) CdS-T y (b) AgCdS-T

Como se ha comentado anteriormente, la movilidad de cargas en los fotocatalizadores puede estar también afectada por la presencia de co-catalizadores que pueden modificar los mecanismos de recombinación y/o la reactividad superficial de los portadores de carga. Las medidas de fotoluminiscencia (PL) determinaron mayor velocidad de recombinación en la serie de fotocatalizadores CdS-T, especialmente en las muestras preparadas a baja temperatura (CdS-90 y CdS-120)

debido a la baja cristalinidad y elevada densidad de defectos estructurales que actúan como centros de recombinación. En la serie AgCdS-T, se observa menor recombinación de cargas especialmente en las muestras que presentan Ag₂S debido a la capacidad que posee para captar los huecos procedentes de la banda de valencia [49]. La Figura 5.52 compara la fotoactividad de las muestras de la serie AgCdS-X con el contenido superficial de Ag₂S determinado mediante XPS y se observa que tampoco en este caso existe relación lineal entre ambos parámetros, lo que significa que aunque el Ag₂S disminuye la recombinación de electrones y huecos, existen factores adicionales que justifican las diferencias de fotoactividad. La presencia de dominios cristalinos con fuerte efecto de confinamiento cuántico (QD) pueden justificar también las diferencias de actividad entre las muestras. De acuerdo la Figura 5.52 parece que existe relación entre la densidad de QD, calculada a partir del área de los picos excitónicos, y la producción de hidrógeno, pues existe relación entre el aumento en la producción de hidrógeno con el aumento del área del pico excitónico (AgCdS-190 < AgCdS-150 < AgCdS-90 < AgCdS-120).

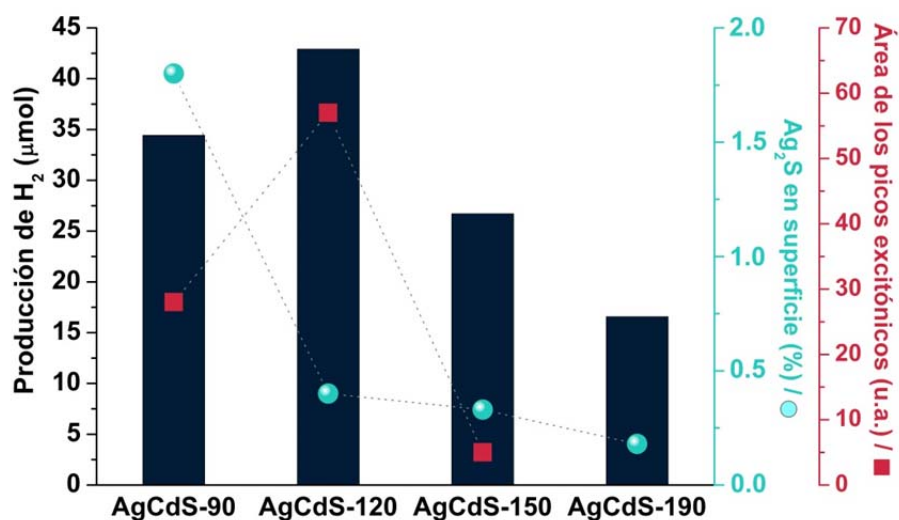


Figura 5.52. Relación entre la fotoactividad de las muestras AgCdS-T respecto a la concentración superficial de Ag₂S (●) y la concentración de quantum dots (■)

Por lo tanto la fotoactividad de las muestras de la serie AgCdS-T no está definida por un solo parámetro sino que está ligada a la combinación de tres factores principales: nanoestructuración del CdS, presencia de quantum dots (QD) y formación de especies Ag₂S. Como se ha comentado anteriormente, la síntesis a baja temperatura

(< 120 °C) favorece la precipitación de Ag_2S y CdS de baja cristalinidad con una densidad de nanoestructuras tipo QD muy elevada, formando un sistema ternario $\text{CdS}/\text{QD}/\text{Ag}_2\text{S}$. Para temperaturas de síntesis superiores a 150 °C se observa la desaparición de las estructuras QD a consecuencia del crecimiento de los dominios cristalinos, así como el cambio en el estado de oxidación de la plata, que inicia su reducción parcial desde Ag^+ hacia Ag^0 . La mejora en la fotoactividad derivada de la heterounión $\text{CdS}/\text{Ag}_2\text{S}$ se fundamenta en la diferencia de potencial eléctrico existente en la interfase (Figura 5.53 proceso a). En este esquema, la presencia de partículas de Ag^0 genera un efecto de transporte por el cual los electrones situados en la banda de conducción del Ag_2S circulan hacia el metal (proceso b), reduciéndose de este modo la disponibilidad de electrones transferibles hacia la banda de conducción del CdS . Este efecto competitivo por captar los electrones limita la movilidad de las cargas ya que la diferencia de potencial eléctrico entre CdS y Ag_2S , se ve interferida por la presencia de plata metálica, reduciéndose la efectividad de la heterounión $\text{CdS}/\text{Ag}_2\text{S}$.

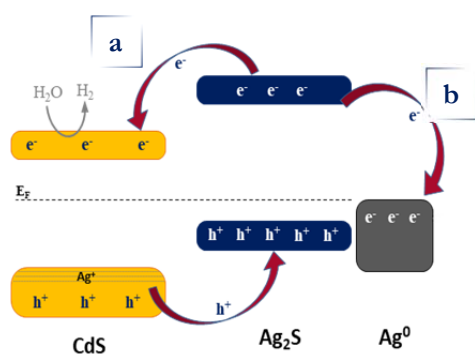


Figura 5.53. Esquema descriptivo del sistema ternario $\text{CdS}/\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}^0$ observado en las muestras AgCdS-T preparadas a temperaturas superiores a 150°C

En base a esta esquema, las muestras preparadas a temperatura inferior a 150 °C resultaron ser las más activas, especialmente la muestra AgCdS-120 , ya que en estas muestras coexisten tres factores que colaboran en la fotoactividad (Figura 5.54): Ag_2S , estructuras monodimensionales de CdS y estructuras de tipo *quantum dot*. La elevada relación de aspecto de las estructuras 1D de CdS genera efectos de confinamiento en la dirección radial, de tal manera que este tipo de morfología tiene la capacidad de favorecer la deslocalización de electrones y huecos en dicha dirección. Este efecto es aún más intenso en los quantum dots, lo que les confiere una elevada capacidad para producir hidrógeno, reduciéndose los efectos de recombinación de portadores puesto

que los pares electrón-hueco se generan prácticamente en la superficie del QD. Adicionalmente, estas estructuras actúan como sumidero de electrones procedentes de la banda de conducción del CdS, por lo que contribuyen a la separación espacial de los portadores de carga (Figura 5.54, proceso a). Por último, la coexistencia de CdS con Ag₂S (Figura 5.54, proceso b), genera una heterounión p-n de tipo S-S (semiconductor-semiconductor)[75], en cuya interfase se genera una región con una diferencia de potencial eléctrico que actúa como fuerza impulsora para el movimiento de los portadores de carga. El sulfuro de plata por su naturaleza es capaz de captar los huecos generados en la banda de valencia del CdS, mientras que los electrones fluyen en sentido contrario hacia la banda de conducción, facilitando de este modo la separación de los portadores de carga. El hecho de que el Ag₂S capte los huecos evita además que el CdS sufra fotocorrosión, lo que confiere al sistema mayor estabilidad química. A diferencia de las muestras con presencia de plata metálica, en este sistema la movilidad de las cargas se ve favorecida debido a que la diferencia de potencial eléctrico en la interfase no se ve interferido por la presencia del metal, sino que en este caso, la presencia de los QD favorece la circulación de electrones hacia el CdS, de tal manera que el sistema tiende a equilibrar las cargas por sí mismo dándoles mayor movilidad.

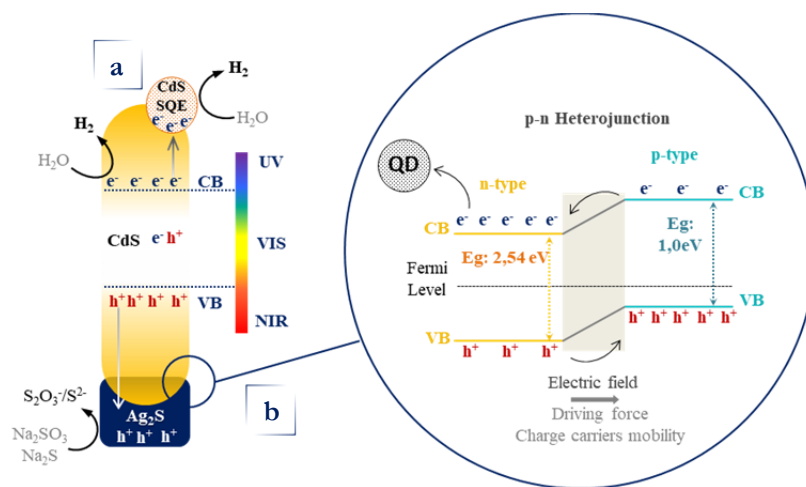


Figura 5.54. Esquema descriptivo de los procesos que favorecen la elevada actividad de la muestra AgCdS-120: (a) presencia de quantum dots y (b) formación de heterounión Ag₂S/CdS.

5.5. Conclusiones

En el presente capítulo de Tesis se han estudiado la naturaleza de los precursores de cadmio y azufre y la temperatura como variables de síntesis. En base a los resultados obtenidos y tras establecer las relaciones estructura-actividad de los fotocatalizadores de estudio, se ha llegado a las siguientes conclusiones.

Influencia de la fuente de azufre

1. La naturaleza del precursor de azufre (azufre elemental, tiourea y L-Cisteína) afecta a la morfología, tamaño de partícula, cristalinidad e inserción de plata en la estructura del CdS.
2. La morfología de las partículas de CdS depende en gran medida de la capacidad de la fuente de azufre de formar diferentes complejos metálicos y de la velocidad de liberación de los iones S^{2-} al medio.
3. El azufre elemental libera iones S^{2-} de manera lenta, lo que favorece la formación de nanobarras de CdS con una elevada relación de aspecto y altamente cristalinas. En presencia de plata favorece su inserción en la red cristalina del CdS actuando como plataformas de crecimiento.
4. La L-Cisteína actúa como agente complejante y fuente de azufre, por lo que la estabilidad de los complejos metálicos es la etapa limitante en la fase de nucleación. Este precursor de azufre genera estructuras con menor relación de aspecto, similares a estructuras globulares debido a impedimentos estéricos durante la etapa de crecimiento. En estas muestras la plata se incorpora en la red cristalina del CdS produciendo un importante descenso del band gap.
5. La tiourea libera iones S^{2-} rápidamente, por lo que la formación descontrolada de núcleos primarios de CdS conduce a la formación de estructuras de baja cristalinidad con presencia de dominios cristalinos de pequeño tamaño o *quantum dots*. El incremento del band gap se debe a fuertes efectos de confinamiento. En presencia de plata, se produce la segregación completa en forma de Ag_2S , generando una heterounión CdS/ Ag_2S .
6. La muestra más activa ha sido la muestra preparada con tiourea debido a que en su estructura se conjuga la presencia de estructuras QD altamente activos con la

segregación de sulfuro de plata formando una heterounión con el CdS que promueve la deslocalización de los portadores de carga y reduciendo los fenómenos de recombinación.

Influencia de la naturaleza del precursor de cadmio

1. La naturaleza de la sal precursora de cadmio influye en la morfología, tamaño de partícula, cristalinidad e inserción de plata en la estructura del CdS.
2. La nanomorfología de las muestras depende de la solubilidad del precursor de cadmio para interactuar con los iones S^{2-} en el medio solvotérmico.
3. El nitrato de cadmio es la sal más soluble entre los precursores seleccionados, generando una elevada concentración de iones Cd^{2+} junto con los iones S^{2-} procedentes de la tiourea. Esto provoca la saturación del medio con núcleos CdS que tienden a coalescer, orientándose y formando nanobarras de CdS de elevada cristalinidad. Durante la formación de las estructuras, la plata se segrega como sulfuro de plata sin que se produzca inserción en la estructura del CdS.
4. El acetato de cadmio es la sal precursora menos soluble, lo que implica la formación de un bajo número de núcleos primarios CdS que da lugar a estructuras laminares con dominios cristalinos de pequeño tamaño (quantum dots) así como cierta presencia de fase cúbica del CdS. Con este precursor parte de la plata se inserta en la estructura del CdS y el resto se segrega en forma de Ag_2S .
5. El cloruro de cadmio posee una solubilidad intermedia dando lugar a una mezcla de estructuras laminares, dominios cristalinos de pequeño tamaño (quantum dots) y nanobarras. También con este precursor se observa inserción de iones Ag en la estructura del CdS.
6. La actividad de las muestras es el resultado de la combinación de estructuras cristalinas monodimensionales de CdS, quantum dots y Ag_2S . El fotocatalizador preparado con el precursor de acetato de cadmio (Ac-AgCdS) es el que presenta la mejor actividad entre los precursores ensayados ya que da lugar a la combinación de los tres anteriores elementos en la proporción más efectiva.

Influencia de la temperatura

1. La temperatura usada en la síntesis solvotérmica produce modificaciones en la nanomorfología, cristalinidad y estado químico tanto de las nanoestructuras de CdS como de las especies de Ag.
2. Las estructuras de CdS evolucionan desde estructuras laminares en las muestras preparadas a baja temperatura (90 °C) hacia estructuras de tipo nanobarra en aquellas preparadas a temperatura superior a 120 °C. A baja temperatura (<120 °C) aparecen también estructuras de CdS de tipo quantum dots con fuerte efecto de confinamiento cuántico.
3. Las especies de Ag también evolucionan con la temperatura de síntesis desde especies segregadas de Ag₂S en los fotocatalizadores preparados a temperatura inferior a 120 °C hacia especies metálicas en las muestras preparadas a temperatura superior a 150 °C. Se observa también inserción parcial de iones Ag⁺ en la estructura del CdS en los fotocatalizadores preparados a baja temperatura (< 120 °C).
4. La combinación de estructuras cristalinas monodimensionales de CdS, quantum dots y Ag₂S, producidas a temperaturas de síntesis inferiores a 120 °C, da lugar a los fotocatalizadores más activos para la producción de hidrógeno bajo luz visible.

5.6. Referencias bibliográficas

- [1] Kokaj, A.; Rakhshani, E.; Photocurrent spectroscopy of solution-grown CdS films annealed in CdCl₂ vapour, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 37 (2004), 1970–75.
- [2] Choudhury B.; Dey M.; A. Choudhury, Defect generation, d-d transition, and band gap reduction in Cu-doped TiO₂ nanoparticles, *International Nano Letters*, 3:25 (2013).
- [3] Hosseini, M.; Abdolhosseini Sarsari, I.; Kameli, P.; Salamati, H., Effect of Ag doping on structural, optical, and photocatalytic properties of ZnO nanoparticles, *Journal of Alloys and Compounds* 640 (2015), 408–15.
- [4] Sobana, N.; Muruganadham, M.; Swaminathan, M., Nano-Ag particles doped TiO₂ for efficient photodegradation of direct azo dyes, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 258 (2006), 124–32

- [5] Liu, Z.; Ji, G.; Guan, D.; Wang, B.; Wu, X., Enhanced charge-carrier transfer by CdS and Ag₂S quantum dots co-sensitization for TiO₂ nanotube arrays, *Journal of Colloid and Interface Science*, 457 (2015), 1-8.
- [6] Chen, S.; Thota, S.; Reggiano, G.; Zhao, J., Generalized seeded growth of Ag-based metal chalcogenide nanorods via controlled chalcogenization of the seeds, *Journal of Materials Chemistry C*, 3 (2015), 11842.
- [7] Chen, H.; Cao, S.; Yao, J.; Jiang, F.; Fabrication of Ag nanowires–CdS–Au photocatalyst and its excellent visible light photocatalytic activity: the role of synergetic electron transfer, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 71 (2017), 189–96.
- [8] Darianin, R.S.; Emami, Z.; Structural and optical studies of CdS and CdS:Ag nano needles prepared by a silar method, *Ceramics International*, 41 (2015), 8820–27.
- [9] Vaquero, F.; Navarro, R.M.; Fierro, J.L.G., Evolution of the nanostructure of CdS using solvothermal synthesis at different temperature and its influence on the photoactivity for hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (2016), 11558-67.
- [10] Vaquero, F., Fierro, J.L.G.; Navarro Yerga, R. M., From nanorods to nanowires of CdS synthesized by a solvothermal method: influence of the morphology on the photoactivity for hydrogen evolution from water, *Molecules*, 21 (2016), 401.
- [11] Dalvand, P.; Mohammadi, M. R.; Fray, D. J., One-dimensional cadmium sulfide (CdS) nanostructures by the solvothermal process: Controlling crystal structure and morphology aided by different solvents, *Materials Letters*, 65(9), (2011) 1291-1294. doi:10.1016/j.matlet.2011.01.055
- [12] Dalvand P., and Mohammadi M. R., Controlling morphology and structure of nanocrystalline cadmium sulfide (CdS) by tailoring solvothermal processing parameters, *Journal of Nanoparticle Research*, 2011, 13, 3011-3018.
- [13] Li, F.; Bi, W.; Kong, T.; Wang, C.; Li, Z.; Huang, X., Effect of sulfur sources on the crystal structure, morphology and luminescence of CdS nanocrystals prepared by a solvothermal method, *Journal of Alloys and Compounds*, 479(1-2), (2009), 707-710. doi:10.1016/j.jallcom.2009.01.034
- [14] Mendoza-Pérez, R.; Santana-Rodríguez, G.; Sastre-Hernández, J.; Morales-Acevedo, A.; Arias-Carbajal, A.; Vigil-Galan, O.; Contreras-Puente, G.; Effects of thiourea concentration on CdS thin films grown by chemical bath deposition for CdTe solar cells. *Thin Solid Films*, (2005), 480-481, 173-176. doi:10.1016/j.tsf.2004.11.060

- [15] Yang, J.; Xue, C.; Shu-HongYu, Zeng, J.-H.; Jian, Y.-T; General synthesis of semiconductor chalcogenide nanorods by using the monodentate ligand n-butylamine as a shape controller, *Angewandte Chemie International Edition*, (2002), *41*(24).
- [16] Phuruangrat, A.; Thongtem, T.; Thongtem, S; Effect of Cd and S sources on the morphologies of CdS synthesized by solvothermal reactions in mixed solvents, *Current Applied Physics*, *9*(3), (2009), S201-S204. doi:10.1016/j.cap.2009.01.041
- [17] Xiong, S.; Xi, B.; Wang, C.; Zou, G.; Fei, L.; Wang, W.; Qian, Y., Shape-controlled synthesis of 3D and 1D structures of CdS in a binary solution with L-cysteine's assistance, *Chemistry*, *13*(11), (2007), 3076-3081. doi:10.1002/chem.200600786
- [18] Shen, Q.; Xue, J.; Mi, A.; Jia, H.; Liu, X.; Xu, B.; The study on properties of CdS photocatalyst with different ratios of zinc-blende and wurtzite structure, *RSC Advances*, *3* (2013), 20930.
- [19] Bao, C.; Zhu, G.; Yang, J.; Liu, M.; Zhang, R.; Shen, X.; Small molecular amine mediated synthesis of hydrophilic CdS nanorods and their photoelectrochemical water splitting performance, *Dalton Transactions*, *44* (2015), 1465-72.
- [20] Ma X, Xu F, Liu Y, Liu X, Zhang Z, Qian Y, Double-dentate solvent-directed growth of multi-armed CdS nanorod-based semiconductors, *Materials Research Bulletin*, *40* (2005) 2180-2188.
- [21] Dey, P. C.; Das, R.; Effect of silver doping on the elastic properties of CdS nanoparticles, *Indian Journal of Physics*, *92*(9) (2018), 1099–108.
- [22] Demchenko, D. O.; Robinson, R. D.; Sadtler, B.; Erdonmez, C.K.; Alivisatos, A. P.; Wang, L. W.; Formation mechanism and properties of CdS-Ag₂S nanorod superlattices, *ACS Nano*, *2* (2008), 627–36
- [23] Thakur, P.; Joshia, S. S.; Patilb, K.R.; Investigations of CdS and Ag–CdS nanoparticles by X-Ray photoelectron spectroscopy, *Applied Surface Science*, *257* (2010), 1390–94.
- [24] Wagner C.D.; Naumkin A.V.; Kraut-Vass A.; Allison J.W.; Powell C.J.; Rumble J.R.Jr.; NIST Standard Reference Database 20, Version 3.4 (web version) (<http://srdata.nist.gov/xps/>) 2003
- [25] Kaushik, V. K.; XPS core level spectra and Auger parameters for some silver compounds, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, *56* (1991), 273-77.
- [26] Brus, L. E.; Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state, *The Journal of Chemical Physics*, *80*(9), (1984), 4403-4409. doi:10.1063/1.447218
- [27] Alivisatos, A. P.; Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots, *Science, New Series*, *271*(5251), (1996), 933-937.

- [28] Lozada-Morales, R.; Zelaya-Angel, O.; Torres-Delgado, G.; On the yellow-band emission in CdS film, *Applied Physics A*, 73 (2001), 61–65
- [29] Jian, W.; Zhuang, J.; Zhang, D.; Dai, J.; Yang, W.; Bai, Y., Synthesis of highly luminescent and photostable ZnS:Ag nanocrystals under microwave irradiation, *Materials Chemistry and Physics* 99 (2006), 494–97.
- [30] Tiwari, A.; Dhoble, S. J.; Kher, R. S.; Influence of thiol capping on the photoluminescence properties of L-cysteine-, mercaptoethanol- and mercaptopropionic acid-capped ZnS nanopartcles; *Luminescence*, 2015, 30:1148 -1152
- [31] Boonmee, C.; Noipa, T.; Tuntulani, T.; Ngeontae, W.; Cysteamine capped CdS quantum dots as a fluorescence sensor for the determination of copper ion exploiting fluorescence enhancement and long-wave spectral shifts, *Spectrochimica Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 169, (2016), 161-168. doi:10.1016/j.saa.2016.05.007
- [32] Ramsden, J. J.; Gratzel, M.; Photoluminescence of small cadmium sulphide particles, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1, 80 (1984), 919-33.
- [33] Wu, P.J.; Yu, J.W.; Chao, H. J.; Chang, J.Y.; Silver-based metal sulfide heterostructures: synthetic approaches, characterization, and application prospects, *Chemistry of Materials*, 26 (2014), 3485–94.
- [34] Chowdhury, P. S.; Ghosh, P.; Patra, A.; Study of photophysical properties of capped CdS nanocrystals, *Journal of Luminescence*, 124(2), (2007), 327-332. doi:10.1016/j.jlumin.2006.04.001
- [35] Zhu, G. ; Xu, Z.; Controllable growth of semiconductor heterostructures mediated by bifunctional Ag₂S nanocrystals as catalyst or source-host, *Journal of the American Chemical Society*, 133 (2011), 148–57.
- [36] Vaquero, F.; Navarro, R.M.; Fierro, J.L.G.; Influence of the solvent on the structure, morphology and performance for H₂ evolution of CdS photocatalysts prepared by solvothermal method, *Applied Catalysis B: Environmental* 203 (2017), 753–67.
- [37] Dean, J. A.; Lange's Handbook of Chemistry; McGraw-Hill, 5th Edition, ISBN: 0-07-016384-7
- [38] Alekseev, V. G.; Semenov, A. N.; Pakhomov, P. M.; Complexation of Ag⁺ ions with L-cysteine, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 57(7), (2012), 1041-1044. doi:10.1134/s0036023612070029
- [39] Ramani, S., Raspor, B., & Arbneshi, T., Electrochemical study of Cadmium (II) complexation with Cysteine, *American Journal of Analytical Chemistry*, 04(10) (2013). 577-583. doi:10.4236/ajac.2013.410068

- [40] Chen, M.; Xie, Y.; Chen, H.; Qiao, Z.; Qian, Y., Preparation and characterization of metal sulfides in ethylenediamine under ambient conditions through a gamma-irradiation route, *Journal of Colloid and Interface Science*, 237(1), (2001), 47-53. doi:10.1006/jcis.2001.7436
- [41] Nie, Q.-L.; Xu, Z.-D.; Yuan, Q.-L.; Li, G.-H, Chemical control synthesis of CdS nanorods with different diameter, *Materials Chemistry and Physics*, 82(3), (2003), 808-811. doi:10.1016/j.matchemphys.2003.07.007
- [42] Li, Y.; Ding, Y.; Liao, H.; Qian, Y.; Room-temperature conversion route to nanocrystalline mercury chalcogenides HgE (E=S,Se,Te), *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 60 (1999), 965–68.
- [43] Kristl, M.; Gyergyek, S.; Kristl, J.; Synthesis and characterization of nanosized silver chalcogenides under ultrasonic irradiation, *Materials Express*, 5 (2015).
- [44] Lee Penn, R., Kinetics of oriented aggregation, *Journal of Physical Chemistry B* 108 (2004), 12707-12.
- [45] Mahdi, M.A., Hassan, J.J., Ng S.S., Hassan, Z., Growth of CdS nanosheets and nanowires through the solvothermal method, *Journal of Crystal Growth*, 359(2012), 43–48
- [46] Ahmad, S., Isab, A. A., & Perzanowski, H. P. (2002). Silver(I) complexes of thiourea. *Transition Metal Chemistry*, 27, 782-785.
- [47] Yang, J.; Zeng, J.-H.; Yu, S.-H.; Yang, L.; Zhou, G.-E.; Qian, Y.-T., Formation process of CdS nanorods via solvothermal route, *Chemistry of Materials*, 12 (2000), 3259-3263.
- [48] Engelken, R. D.; Lip Ngien Chang, S. A. ; Brinkley, C.; Turner, K.; Hester, C.; Study and development of a generic electrochemical ion-exchange process to form M₂S optoelectronic materials from ZnS precursor films formed by chemical-precipitation solution deposition, *Materials Letters*, 10(6), (1990)
- [49] Shen, S.; Guo, L.; Chen, X.; Ren, F.; Mao, S.S.; Effect of Ag₂S on solar-driven photocatalytic hydrogen evolution of nanostructured CdS, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(13), (2010), 7110-7115. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.02.013
- [50] Maseko N. N., Revaprasadu N., Rajasekhar Pullabhotla V. S. R., Karthik R. and O'Brien P., The influence of the cadmium source on the shape of CdSe nanoparticles, *Materials Letters*, 64 (2010), 1037-40.
- [51] Yu S. H., Yang J., Han Z.-H., Zhou Y., Yang R.-Y., Qian Y.-T. and Zhanga Y.-H., Controllable synthesis of nanocrystalline CdS with different morphologies and particle sizes by a novel solvothermal process, *Journal of Materials Chemistry*, 9 (1999), 1283–87.
- [52] Gaur, R. and Jeevanandam, P., Effect of anions on the morphology of CdS nanoparticles prepared via thermal decomposition of different Cadmium Thiourea

- complexes in a solvent and in the solid state, *New Journal of Chemistry*, 39 (2015), 9442-53.
- [53] Cui, S., Zhang, D., Pu, X., Qian, X., Ge, T. and Yan, D., Effects of anion on the morphologies of ZnO synthesized by an aqueous solution method, *Advanced Materials Research*, 284–286 (2011), 781–785.
- [54] Pudukudy, M. and Yaakob, Z., Simple chemical synthesis of novel ZnO nanostructures: Role of counter ions, *Solid State Science*, 30 (2014), 78–88.
- [55] Huang, F., Zhang, H. and Banfield, J. F., The role of oriented attachment crystal growth in hydrothermal coarsening of nanocrystalline ZnS, *Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003), 10470-75.
- [56] Min, Y., Moon, G. D., Kim, C. E., Lee, J. H., Yang, H., Soon, A., and Jeong, U., Solution-based synthesis of anisotropic metal chalcogenide nanocrystals and their applications, *Journal of Materials Chemistry C*, 2 (2014), 6222-48.
- [57] Lee, E. J. H., Ribeiro, C., Longo, E. and Leite, E. R., Oriented attachment: An effective mechanism in the formation of anisotropic nanocrystals, *Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005), 20842-46.
- [58] Zhang, J., Huang, F. and Lin, Z., Progress of nanocrystalline growth kinetics based on oriented attachment, *Nanoscale*, 2 (2010), 18-34.
- [59] Khorsand Zak, A.; Majid W. H.; X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson–Hall and size–strain plot methods. *Solid State Sciences* 2011, 13 (1), 251-256.
- [60] Cao, H.; Wang, G., Growth and optical properties of wurtzite-type CdS nanocrystals. *Inorganic Chemistry*, 2006, 45, 5103-5108.
- [61] Yang, J.; Deng, D. W.; Yu, J. S., Transfer from trap emission to band-edge one in water-soluble CdS nanocrystals. *Journal of colloid and interface science* 2013, 394, 55-62.
- [62] Banerjee, R.; Jayakrishnan, R.; Ayyub, P., Effect of the size-induced structural transformation on the band gap in CdS nanoparticles, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2000, 12 (50), 10647-10654.
- [63] O’Leary S. K., Zukotynski S. and Perz J. M., Disorder and optical absorption in amorphous silicon and amorphous germanium, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1997, 210, 249-253.
- [64] Chandran, A.; George, K. C., Phase instability and defect induced evolution of optical properties in Cd rich-CdS nanoparticles, *Journal of Applied Physics*, 2014, 115 (16), 164309.
- [65] Mercy, A.; Sakthi Murugesan, K.; Milton Boaz, B.; Jesper Anandhi, A.; Kanagadurai, R., Synthesis and structural and optical characterization of Mn²⁺ doped cadmium sulphide

- nanoparticles stabilized in DETA matrix, *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 554, 189-194.
- [66] Haj Lakhdar, M.; Larbi, T.; Ouni, B.; Amlouk, M., Optical and structural investigations on Sb₂S₂O new kermesite alloy for optoelectronic applications, *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 579, 198-204.
- [67] Zhu, G.; Bao, C.; Liu, Y.; Shen, X.; Xi, C.; Xu, Z.; Ji, Z., Self-regulated route to ternary hybrid nanocrystals of Ag-Ag₂S-CdS with near-infrared photoluminescence and enhanced photothermal conversion, *Nanoscale*, 2014, 6 (19), 11147-11156.
- [68] Pang M., Hu J., and Zeng H. C., Synthesis, morphological control and antibacterial properties of hollow solid Ag₂S/Ag heterodimers, *Journal of American Chemical Society*, 132 (2010), 10771-10785.
- [69] Huang, L.; Yang, J.; Wang, X.; Han, J.; Han, H.; Li, C., Effects of surface modification on photocatalytic activity of CdS nanocrystals studied by photoluminescence spectroscopy, *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 2013, 15 (2), 553-560.
- [70] Mohamed, M. B.; Abdel-Kader, M. H.; Alhazime, A. A.; Almarashi, J. Q. M., Effect of preparation methods and doping on the structural and tunable emissions of CdS, *Journal of Molecular Structure*, 2018, 1155, 666-674.
- [71] Agata M., Kurase H., Hayashi S. and Yamamoto K., Photoluminescence spectra of gas evaporated CdS microcrystals, *Solid State Communications*, 1990, 76 (8), 1061-1065.
- [72] Karimipour M., Izadian L., and Molaei M., Effect of Cds growth time on the optical properties of one-pot preparation of CdS-Ag₂S binary compounds, *Journal of Electronic Materials*, 2017, 47, 1322-1329.
- [73] Motte, L. and Urban J., Silver clusters on silver sulfide nanocrystals: Synthesis and behaviour after electron beam irradiation, *Journal of physical chemistry B*, 2005, 109, 21499-21450.
- [74] Kudo, A., Photocatalyst materials for water splitting, *Catalysis Surveys from Asia*, 2003, 7 (1), 31-38.
- [75] Wang H., Zhang L., Chen Z., Hu J., Li S., Wang Z., Liu J. and Wang X., Semiconductor heterojunction photocatalysts: Design, construction and photocatalytic performances, *Chemical Society Reviews*, 2014, 43, 5234-5244.

CAPÍTULO 6



Estudio de la hibridación del CdS modificado con Ag
con óxido de grafeno

Capítulo 6

Estudio de la hibridación del CdS modificado con Ag con óxido de grafeno

6.1. Introducción	282
6.2. Influencia del método de reducción sobre las características del óxido de grafeno reducido	286
6.2.1. Metodología de reducción del óxido de grafeno.....	286
6.2.2. Efecto de los tratamientos de reducción sobre las propiedades del óxido de grafeno reducido	287
6.2.2.1. Caracterización fisicoquímica de los óxidos de grafeno reducidos.....	287
6.2.3. Mecanismos de reducción del óxido de grafeno	298
6.3. Hibridación CdS-rGO.....	303
6.3.1. Metodología experimental.....	303
6.3.2. Caracterización fisicoquímica	303
6.3.2.1. Análisis químico y textural.....	303
6.3.2.2. Estructura y morfología	305
6.3.2.3. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.....	307
6.3.2.4. Espectroscopia UV-Vis.....	310
6.3.2.5. Fotoluminiscencia	312
6.3.2.6. Medidas de actividad fotocatalítica.....	315
6.3.3. Discusión	316
6.4. Hibridación AgCdS-rGO	322
6.4.1. Estudio del efecto de la carga de plata en fotocatalizadores Ag-CdS ...	322
6.4.1.1. Metodología experimental.....	322
6.4.1.2. Caracterización fisicoquímica.....	323
6.4.1.3. Medidas de actividad fotocatalítica	325
6.4.1.4. Discusión	326
6.4.2. Estudio del efecto de la concentración de rGO en la estructura y fotoactividad de los sistemas híbridos AgCdS/rGO-HI	329
6.4.2.1. Metodología experimental.....	329
6.4.2.2. Caracterización fisicoquímica.....	330

6.4.2.3. Discusión.....	341
6.5. Conclusiones	347
6.6. Referencias bibliográficas	349

6

Estudio de la hibridación del CdS modificado con Ag con óxido de grafeno

6.1. Introducción

El empleo del grafeno como elemento de hibridación en la preparación de nanocompuestos ha suscitado mucho interés desde su descubrimiento por Novoselov debido a las propiedades intrínsecas de este material [1], que hacen de él un compuesto muy versátil para su aplicación en diversos campos como el desarrollo de baterías y supercondensadores, aplicaciones biomédicas o el campo de la fotocatalisis [2-11]. El grafeno es un compuesto laminar bidimensional (2D) que está formado por anillos de 6 átomos de carbono con hibridación sp^2 repetidos en una estructura de tipo panal de abeja, con una elevada área superficial específica ($2630 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), elevada conductividad térmica, mecánicamente resistente y muy ligero [12,13]. Sin duda, la propiedad más destacable que hace del grafeno un material tan interesante es su elevada conductividad electrónica, pues nunca presenta valores por debajo del valor

equivalente a la unidad cuántica de conductancia, incluso cuando el número de portadores de carga es prácticamente nulo [1-14]. Esta propiedad hace del grafeno un material altamente conductor y con gran potencial para su empleo en la hibridación de sistemas fotocatalíticos ya que puede ayudar a gestionar con mayor eficiencia el movimiento y deslocalización de los electrones fotoexcitados, por lo que a priori puede minimizar los procesos de recombinación electrón-hueco en el seno del fotocatalizador.

Uno de los métodos más extendidos para la obtención del grafeno parte del grafito como precursor de acuerdo al procedimiento representado en la Figura 6.1. En este proceso el grafito es sometido a etapas de oxidación-exfoliación para separar los planos basales del carbón mediante la inserción de grupos funcionales oxidados que producen su disgregación dando lugar a la formación del óxido de grafeno (GO). El GO contiene diversos grupos oxigenados (epoxi, hidroxilo, carbonilo, carboxílicos,...) anclados a su superficie, los cuales pueden ser parcial o totalmente eliminados, dando lugar al óxido de grafeno reducido (rGO). Esta forma reducida no es en sentido estricto grafeno ya que desde el punto de vista formal el grafeno se define como una lámina monodimensional de grafito sin ningún grupo funcional, mientras que los grafenos reducidos contienen algún tipo de defecto o grupo funcional no eliminado tras el proceso de reducción. No obstante los valores de conductividad y áreas específicas de los óxidos de grafeno reducidos están en el orden de magnitud de los reportados para el grafeno, aunque dependen del tipo de reducción llevada a cabo. La reducción del GO puede llevarse a cabo mediante procesos térmicos o químicos [15], siendo la ruta química más ventajosa energéticamente, y además no genera muchos defectos en los planos basales del carbón, por lo que este tipo de tratamiento es el más utilizado para la obtención de grafenos reducidos [16]. Dentro de la reducción química, existen numerosas publicaciones que estudian el grado de reducción del GO mediante el empleo de agentes reductores de diferente naturaleza (hidruros metálicos, agentes reductores que contienen azufre, nitrógeno u oxígeno en su estructura, metales en medio ácido o básico, ...) [16].

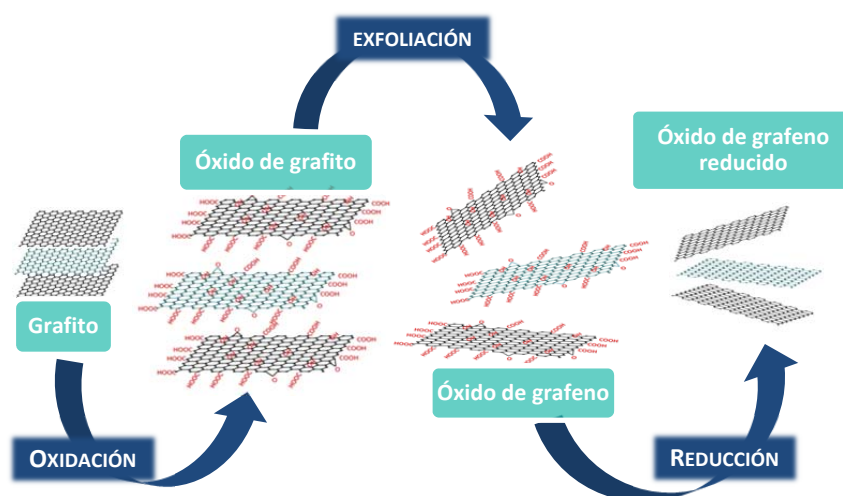


Figura 6.1. Esquema de la obtención de óxido de grafeno reducido a partir del grafito

Entre los agentes reductores más estudiados para su aplicación en la obtención de óxido de grafeno reducido se encuentra la hidracina (N_2H_4), tal y como describe en su trabajo Stankovich *et al.* [17]. Los autores del trabajo desarrollaron un método específico de reducción del GO que permite la obtención de nanoláminas de óxido de grafeno reducido altamente conductoras con un elevado grado de eliminación de los grupos oxigenados. Estudios recientes en literatura también apuntan al ácido yodhídrico (HI) como un agente reductor interesante debido a que permite alcanzar grados de reducción del GO mayores que con la hidracina, otorgando al grafeno mejores propiedades mecánicas y de conductividad eléctrica [18]. Alternativamente a estos métodos de reducción, también es posible efectuar la eliminación de los grupos oxigenados del GO usando disolventes orgánicos bajo condiciones solvotérmicas [19-21]. Este tipo de reducción permite obtener óxidos de grafeno reducidos con elevada estabilidad y dispersibilidad pero con un menor grado de reducción que el alcanzado con la hidracina.

En cualquier caso, es evidente que las propiedades estructurales y superficiales del óxido de grafeno reducido vendrán determinadas por el proceso de reducción llevado a cabo y serán una etapa clave en la preparación y características de los fotocatalizadores híbridos semiconductor-rGO, ya que determinarán su conductividad electrónica, dispersión y contacto con el fotocatalizador. Teniendo en cuenta estos

antecedentes, este capítulo de la tesis doctoral se dirigió hacia el estudio de sistemas híbridos CdS-Ag/rGO con el fin de mejorar la eficiencia de los fotocatalizadores CdS-Ag optimizados en anteriores capítulos. En el capítulo se aborda en primer lugar la hibridación CdS/rGO para optimizar las condiciones de reducción del óxido de grafeno y su influencia sobre el fotocatalizador base CdS para posteriormente aplicar dichas condiciones de hibridación al fotocatalizador optimizado CdS-Ag.

La preparación de sistemas híbridos CdS/rGO para su aplicación en fotocatálisis ha sido estudiado por diversos autores desde el punto de vista del procedimiento de preparación y su efecto sobre la fotoactividad [22-25]. Sin embargo apenas existen en bibliografía trabajos que profundicen en el estudio del rGO y el control de los parámetros de reducción para su posterior hibridación con el CdS. Tal y como se ha descrito anteriormente, el proceso de reducción del GO afecta enormemente a las propiedades superficiales del rGO y por lo tanto a su interacción y anclaje con los fotocatalizadores CdS (CdS-Ag) durante la etapa de hibridación. Por esta razón es importante llevar a cabo un estudio exhaustivo de la relación entre los tratamientos de reducción del GO y su efecto en la interacción, eficiencia y estructura con las partículas de CdS (CdS-Ag) en los sistemas híbridos CdS (CdS-Ag)/rGO.

Sobre esta base, el presente capítulo se centra en el estudio de la influencia de las características estructurales y superficiales de óxidos de grafeno reducidos obtenidos mediante distintos tratamientos de reducción (solvotérmico con EDA, N_2H_4 y HI), sobre las propiedades morfológicas, estructurales y ópticas de los sistemas híbridos CdS-rGO. En una segunda etapa se estudiará la aplicación del método de reducción optimizado sobre la hibridación del sistema AgCdS-rGO.

6.2. Influencia del método de reducción sobre las características del óxido de grafeno reducido

6.2.1. Metodología de reducción del óxido de grafeno

Para llevar a cabo los tratamientos de reducción, se parte de una suspensión acuosa de óxido de grafeno comercial ($12.22 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, Graphenea, Lote C820/GOB058/D) que se somete a dos rutas de tratamiento diferentes: solvotérmica y química (Figura 6.2) y cuya nomenclatura se indica en la Tabla 6.1.

En el caso de la ruta solvotérmica (Figura 6.2a) la suspensión se somete a un tratamiento primario de secado en rotavapor (60°C , 3 h, 0.2 bar) y un secado posterior a vacío (70°C , 2 h, 0.008 bar) con el fin de eliminar el agua de la suspensión y obtener el óxido de grafeno seco. Seguidamente, se dispersan 1.5 g de GO seco en etilendiamina (EDA) y $1016 \mu\text{L}$ de agua bajo agitación moderada, transfiriendo posteriormente la suspensión a un autoclave durante 12 horas a 120°C . Transcurrido dicho tiempo, se procede al lavado con agua y etanol del fotocatalizador y su posterior secado a vacío (70°C , 2 horas).

En la ruta química (Figura 6.2b) 41 mL de suspensión acuosa de óxido de grafeno comercial es reducido con 20 mL de dos agentes reductores diferentes ($\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, pureza 64%, Sigma Aldrich o HI, pureza 55%, Sigma Aldrich) a 90°C durante 10 h bajo atmósfera de He. Tras el proceso de reducción, se recupera el sólido mediante filtración y lavado (etanol y agua) y finalmente se seca a vacío (0.008 bar) a 70°C durante 2 horas.

Tabla 6.1. Nomenclatura de las muestras de óxido de grafeno reducido (rGO) preparadas mediante diferentes tratamientos de reducción

Método de reducción	Agente reductor	Nomenclatura
-	-	GO
Solvotérmico	Etilendiamina	rGO/EDA
Químico	Hidracina	rGO/ N_2H_4
Químico	Ácido yodhídrico	rGO/HI

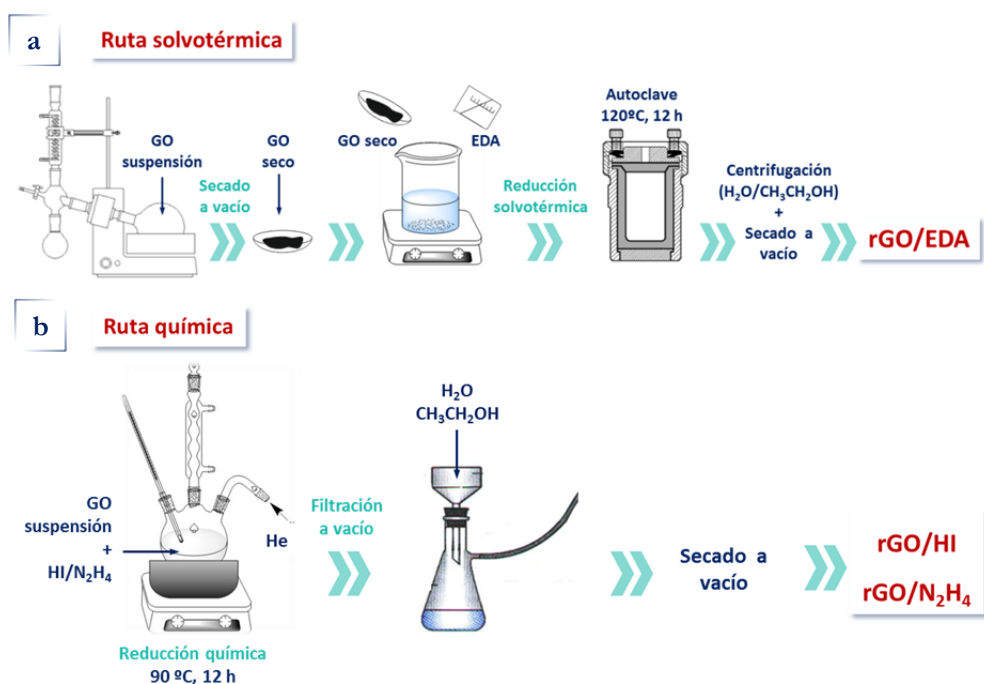


Figura 6.2. Procedimientos de reducción mediante ruta solvotérmica (a) y ruta química (b)

6.2.2. Efecto de los tratamientos de reducción sobre las propiedades del óxido de grafeno reducido

6.2.2.1. Caracterización fisicoquímica de los óxidos de grafeno reducidos

6.2.2.1.1. Grado de reducción de los óxidos de grafeno reducidos

El grado de reducción de las diferentes muestras de óxido de grafeno reducido (rGO) se ha analizado mediante la cuantificación de la cantidad de oxígeno residual mediante análisis químico elemental (AQE). La Tabla 6.2 recoge los porcentajes en peso de C y O así como la relación atómica O/C calculada a partir del análisis químico elemental excepto para la muestra rGO/HI en la cual los restos de yodo interfirieron con la determinación del porcentaje de oxígeno en esa muestra.

Tabla 6.2. Análisis químico elemental (p/p % y relación atómica O/C) de las muestras de óxido de grafeno (GO) y óxidos de grafeno reducidos (rGO)

	C (p/p %)	O (p/p %)	O/C at.
GO	43.1	49.7	0.87
rGO/EDA	74.6	12.9	0.13
rGO/N₂H₄	84.2	10.9	0.097
rGO/HI	-	-	n.a.*

*El residuo de I interfiere en la cuantificación del O (p/p%)

Las muestras de óxidos de grafeno reducidos (rGO) presentan una relación atómica O/C mucho menor que la relación presentada por el óxido de grafeno de partida (GO) lo que es indicativo de la eliminación de los grupos oxigenados que se encuentran inicialmente en el GO. Los resultados de análisis químico también presentan diferencias en el grado de eliminación de oxígeno entre los grafenos reducidos, siendo la muestra reducida con hidracina (rGO/N₂H₄) la que alcanza un mayor grado de eliminación de los grupos oxigenados.

El grado de eliminación de los grupos oxigenados en los óxidos de grafeno reducidos se analizó también mediante ensayos de desorción a temperatura programada seguida por espectrometría de masas (DTP-EM). La Figura 6.3 muestra el perfil de desorción térmica de CO₂ bajo caudal de Ar de las muestras del GO y de los grafenos reducidos. El perfil de desorción de CO₂ del GO muestra un primer pico de desorción muy intenso en torno a 423 K, el cual está asociado a la descomposición térmica de grupos epoxi e hidroxilo que se encuentran localizados en los planos basales de las láminas de grafeno [26]. Se detecta también un segundo pico de menor intensidad en torno a 550 K asociado a la descomposición de grupos oxigenados presentes en los bordes de las láminas de grafeno, o bien a la descomposición de grupos epoxi o hidroxilo estabilizados mediante puentes de hidrógeno en las mismas láminas [27]. Las muestras de óxido de grafeno reducidos mostraron por el contrario un perfil de desorción de CO₂ prácticamente plano, lo cual denota una importante reducción del número de grupos oxigenados, tal y como se determinó mediante el análisis químico elemental. A pesar de que todas las muestras de óxido de grafeno reducidas presentan un elevado grado de reducción, como indican sus perfiles prácticamente planos de desorción de CO₂, se distinguen entre ellas algunas

diferencias en la intensidad relativa de la desorción de CO_2 . En este sentido, la muestra $\text{rGO}/\text{N}_2\text{H}_4$ parece mostrar el mayor grado de eliminación de grupos oxigenados tal y como se deriva de su perfil plano de desorción de CO_2 (Figura 6.3).

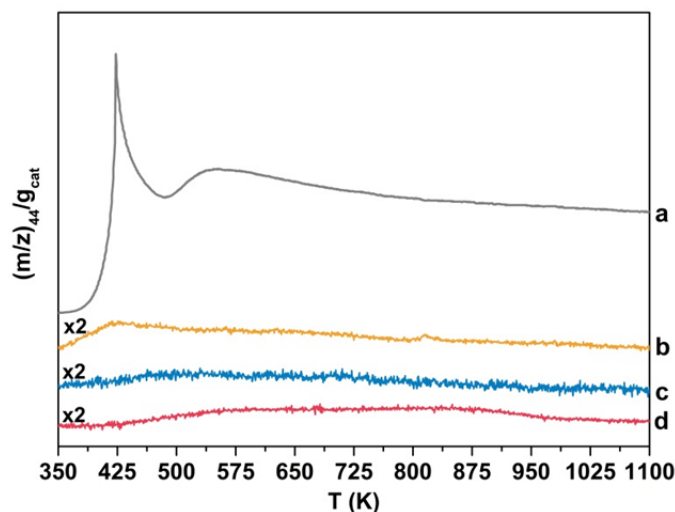


Figura 6.3. Perfil de desorción de CO_2 ($m/z = 44$) obtenido durante la desorción térmica programada aplicado a las muestras de óxido de grafeno (GO) y óxidos de grafeno reducidos (rGO) bajo atmósfera inerte de Ar ($298 \rightarrow 1100\text{K}$): (a) GO, (b) rGO/EDA , (c) $\text{rGO}/\text{N}_2\text{H}_4$ and (d) rGO/HI .

El grado de reducción superficial de los óxidos de grafeno reducidos también se analizó mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). La Figura 6.4 muestra los espectros XPS correspondientes al nivel energético C 1s de las muestras de óxido de grafeno y de los óxidos de grafeno reducidos y en la Tabla 6.3 se recogen las energías de ligadura de los niveles C 1s y O 1s.

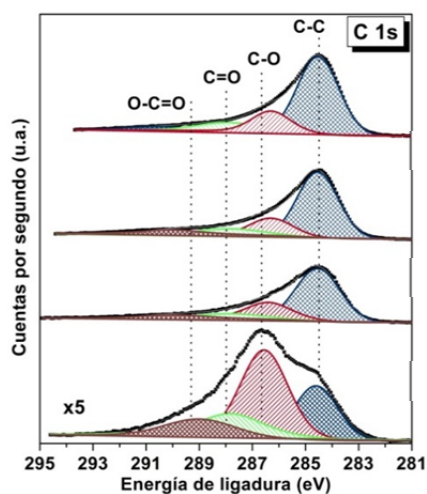


Figura 6.4. Espectros XPS del nivel C 1s de las muestras de óxido de grafeno (GO) y óxidos de grafeno reducidos (rGO): (a) GO; (b) rGO/EDA; (c) rGO/N₂H₄ y (d) rGO/HI

Los espectros de la región C 1s de las muestras de óxido de grafeno y los óxidos de grafeno reducidos (Figura 6.4) presentan cuatro componentes asignadas a especies C-C con hibridación sp² (284.6 eV), especies C-O (286.5 eV), especies C=O (287.8 eV) y especies O-C=O (289.0 eV) [15, 18, 26, 28,29]. La disminución de la intensidad relativa de las componentes de las especies de carbono enlazado a grupos oxigenados de las muestras de óxido de grafeno reducidas indican un notable descenso en la concentración de esos grupos oxigenados en superficie respecto al observado en el óxido grafeno, especialmente los grupos C-O asociados a grupos epóxido o de tipo hidroxilo.

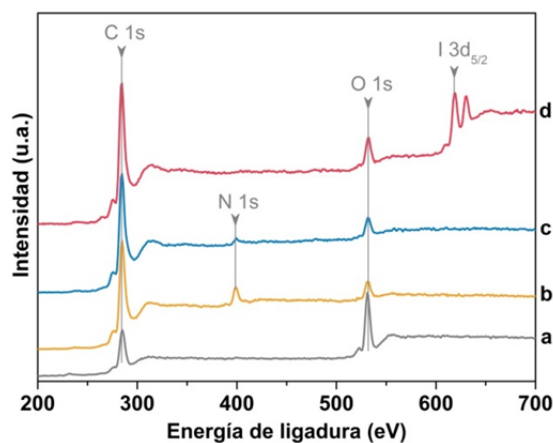


Figura 6.5. Espectro XPS completo de las muestras (a) GO, (b) rGO/EDA, (c) rGO/N₂H₄ y (d) rGO/HI

La Figura 6.5 muestra el perfil completo de las emisiones XPS del óxido de grafeno y de los óxidos de grafeno reducidos, reflejando picos adicionales al C y al O asociadas a los diferentes agentes reductores empleados. En el caso de las muestras rGO/EDA y rGO/N₂H₄ (Figura 6.5 b y c) existe una pequeña contribución del nivel N 1s relativo a la presencia de especies nitrogenadas ancladas a la superficie de las muestras y que se deben al agente reductor nitrogenado empleado para su tratamiento. La muestra rGO/HI en cambio (Figura 6.5d), presenta una contribución importante del nivel I 3d_{5/2} asociada a la formación de especies I₂/I⁻ (621 y 619 eV) remanentes sobre la superficie de la muestra [18].

La deconvolución de los espectros del nivel O 1s de las muestras de óxido de grafeno y de los óxidos de grafeno reducidos, mostraron tres componentes (Tabla 6.3): a 531 eV asociada a grupos C=O, a 532.8 eV relativa a especies C-O y la última a 534.6 eV correspondiente a grupos carboxilos [30,31]. La relación atómica superficial O/C de las muestras de óxido de grafeno y de los óxidos de grafeno reducidos (Tabla 6.3) se calcularon a partir de la integración de las áreas de los niveles C 1s y O 1s de las diferentes muestras aplicando los factores de sensibilidad atómica correspondientes. Los datos de las relaciones atómicas superficiales O/C en las muestras de los óxidos de grafeno reducidos presentan valores mucho más bajos que los observados en el óxido de grafeno como resultado de la eliminación de los grupos oxigenados superficiales con los tratamientos de reducción. Entre los óxidos de grafeno reducidos también se observan diferencias en el grado de eliminación del oxígeno superficial de acuerdo a la secuencia rGO/EDA > rGO/N₂H₄ > rGO/HI, en línea con los resultados experimentales previos obtenidos por análisis químico elemental y análisis de desorción térmica programada.

Tabla 6.3. Energías de ligadura XPS de los niveles C 1s y O 1s y la relación atómica O/C obtenidas para las muestras de óxido de grafeno (GO) y óxidos de grafeno reducidos (rGO)

	BE (eV) C 1s (%)	BE (eV) O 1s (%)	O/C at.
GO	284.6 (24)	530.9 (28)	0.603
	286.5 (45)	532.8 (40)	
	287.8 (20)	534.6 (32)	
	289.0 (11)		
rGO/EDA	284.5 (61)	530.7 (32)	0.084
	286.4 (23)	532.6 (53)	
	287.8 (10)	534.5 (15)	
	289.9 (6)		
rGO/N₂H₄	284.5 (61)	530.8 (20)	0.079
	286.3 (17)	532.6 (58)	
	287.8 (11)	534.6 (22)	
	290.0 (11)		
rGO/HI	284.5 (65)	530.8 (5)	0.071
	286.3 (18)	532.1 (24)	
	287.9 (12)	532.8 (59)	
	290.0 (5)	534.9 (12)	

La naturaleza de los grupos oxigenados presentes en la superficie de las muestras del óxido de grafeno y de los óxidos de grafeno reducidos se ha analizado mediante FTIR (Figura 6.6). El espectro del óxido de grafeno (Figura 6.6a) presenta bandas a: 1719 cm^{-1} asociadas con grupos C=O, a 1619 cm^{-1} correspondientes a vibraciones C=C, alrededor de 1200 cm^{-1} correspondiente a vibraciones del grupo C-OH, a 1056 cm^{-1} asociado a grupos C-O y una banda característica a 863 cm^{-1} de la vibración del grupo O-C=O [17, 32-35].

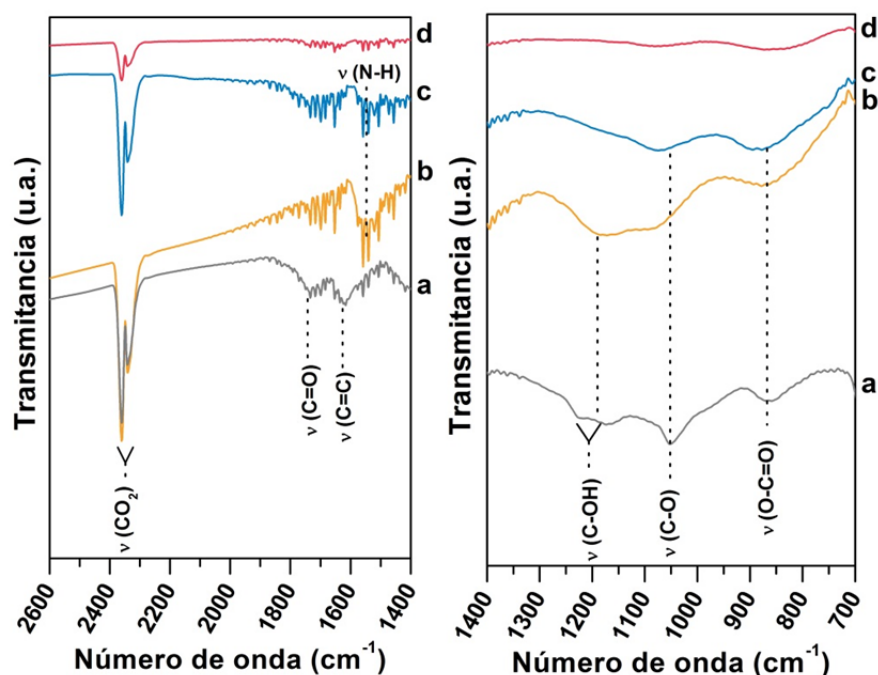


Figura 6.6. Espectros FTIR de las muestras de óxido de grafeno (GO) y óxidos de grafeno reducidos (rGO): (a) GO; (b) rGO/EDA; (c) rGO/N₂H₄; (d) rGO/HI

Los espectros obtenidos para los óxidos de grafenos reducidos con EDA, N₂H₄, y especialmente con HI (Figura 6.6 b, c y d), presentan un importante descenso de intensidad en las bandas asociadas a los grupos oxigenados presentes en el GO, lo que corrobora que la reducción química con N₂H₄ y HI permite alcanzar mayor grado de reducción respecto a la reducción solvotérmica. En las muestras de grafeno reducido con EDA y N₂H₄ se observa una banda adicional en torno a 1536 cm⁻¹ relacionada con la tensión de vibración del enlace N-H adscrito a especies nitrogenadas procedentes de la etilendiamina o hidracina que se encuentran adsorbidas sobre la superficie de la muestra [35].

6.2.2.1.2. Estructura y morfología

La evolución de la estructura cristalina del óxido de grafeno tras los tratamientos de reducción se analizó mediante difracción de rayos X (Figura 6.7). El perfil de difracción del óxido de grafeno muestra la reflexión basal (002) localizada a un ángulo de difracción 2θ de 9.40° que se corresponde con una distancia interlaminar de 0.94 nm (d₀₀₂, Tabla 6.4). Ese valor de distancia

interlaminar está de acuerdo al aumento de la distancia basal asociada a la presencia de grupos funcionales oxigenados y agua entre los planos basales del óxido de grafeno.

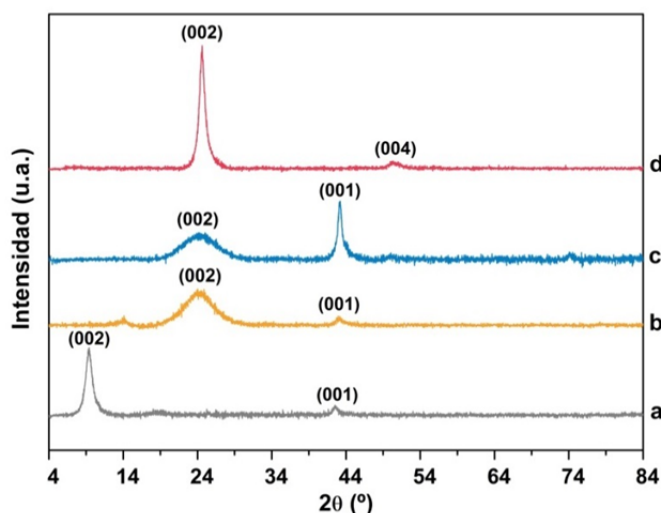


Figura 6.7. Perfiles de difracción de rayos X de las muestras de óxido de grafeno (GO) y óxidos de grafeno reducidos (rGO): (a) GO; (b) rGO/EDA; (c) rGO/N₂H₄ y (d) rGO/HI

En las muestras de óxido de grafeno reducido el plano de reflexión basal (002) se desplaza hacia ángulos de difracción 2θ en torno a 24° . Este valor de reflexión basal implica una disminución del espacio interlaminar respecto del óxido de grafeno, descendiendo el valor desde 0.94 nm observado en el GO hasta valores de 0.36-0.37 nm en las muestras de óxido de grafeno reducidos. Esta reducción del espacio interlaminar en los grafenos reducidos está producida por la eliminación de los grupos oxigenados y agua de los planos basales (002) que da lugar a un acercamiento entre dichos planos en las muestras de óxido de grafeno reducidas [21,36,37].

Tabla 6.4. *Propiedades estructurales de las muestras de óxido de grafeno (GO) y óxidos de grafeno reducidos (rGO) determinadas a partir de los análisis XRD*

	$2\theta(^{\circ})$	Lc (nm)	d_{002} (nm)	L_{001} (nm)
GO	9.4	8.36	0.94	11.5
rGO/EDA	24.2	1.9	0.37	7.4
rGO/N₂H₄	24.3	1.68	0.37	13.4
rGO/HI	24.6	9.95	0.36	n.d.

En los perfiles de difracción de los óxidos de grafeno reducidos (Figura 6.7) se observa variación en la intensidad de las reflexiones del plano basal (002) que es indicativa de una modificación en el grado de aglomeración de dichos planos tras los tratamientos de reducción aplicados al GO. La cuantificación del grado de apilamiento, determinado por el parámetro Lc (Tabla 6.4), se ha realizado a partir de la ecuación de Debye-Scherrer aplicada al ensanchamiento del plano basal de difracción (002). El análisis de la modificación de dicho parámetro indica una mayor aglomeración en la muestra reducida con ácido yodhídrico (rGO/HI, Lc= 9.95 nm) mientras que las muestras reducidas con EDA e hidracina (rGO/EDA y rGO/N₂H₄) mostraron menor apilamiento entre los planos basales (Lc= 1.9 nm y 1.68 nm, respectivamente).

Las muestras de óxido de grafeno reducidas con EDA y N₂H₄ presentaron, especialmente en el caso de la muestra tratada con hidracina, un segundo pico de difracción (Figura 6.7b y c) localizado en $2\theta = 43^{\circ}$ correspondiente al plano (001). La aparición de esta reflexión indica mayor grado de crecimiento en las capas apiladas del óxido de grafeno reducido. Con el fin de estimar el crecimiento medio de las capas apiladas en los óxidos de grafeno reducidos (L_{001} , Tabla 6.4) se aplica la ecuación de Debye-Scherrer al ensanchamiento del pico de difracción del plano (001). Los valores calculados del parámetro L_{001} muestran que la reducción química del óxido de grafeno empleando hidracina favorece el crecimiento longitudinal de las capas apiladas de grafeno en el óxido de grafeno reducido.

La morfología de las muestras de óxido de grafeno y de los óxidos de grafeno reducidos se estudió mediante microscopía electrónica de barrido (Figura 6.8). El óxido de grafeno (GO) presenta una morfología compuesta por láminas de forma y tamaños irregulares con diferente grado de apilamiento (Figura 6.8a). En cambio, la muestra de óxido de grafeno reducido con EDA (rGO/EDA, Figura 6.8 b) está formada por láminas más apiladas y de menor extensión con respecto al óxido de grafeno del que deriva. En cuanto a la muestra tratada con hidracina (rGO/N₂H₄, Figura 6.8c), ésta presenta una extensión de las láminas mayor que la observada en el GO, mientras que en el caso de la muestra reducida con ácido yodhídrico (rGO/HI, Figura 6.8d) y en línea con las observaciones previas, se aprecia un alto grado de apilamiento de las láminas cuyo crecimiento es el más limitado de todas las muestras.

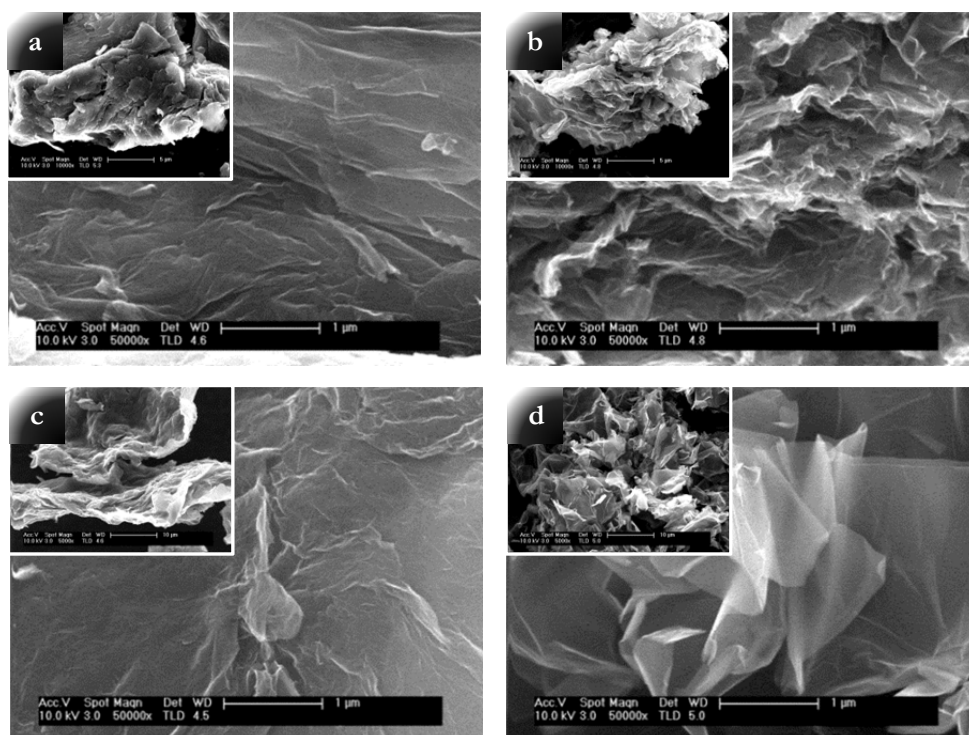


Figura 6.8. Imágenes FE-SEM de las muestras de óxido de grafeno (GO) y óxidos de grafeno reducidos (rGO): (a) GO; (b) rGO/EDA; (c) rGO/N₂H₄ y (d) rGO/HI

Los espectros Raman tanto del óxido de grafeno como de los óxidos de grafeno reducidos se muestran en la Figura 6.9 en los intervalos 50-800 cm⁻¹ (Figura 6.9a) y 800-3200cm⁻¹ (Figura 6.9b).

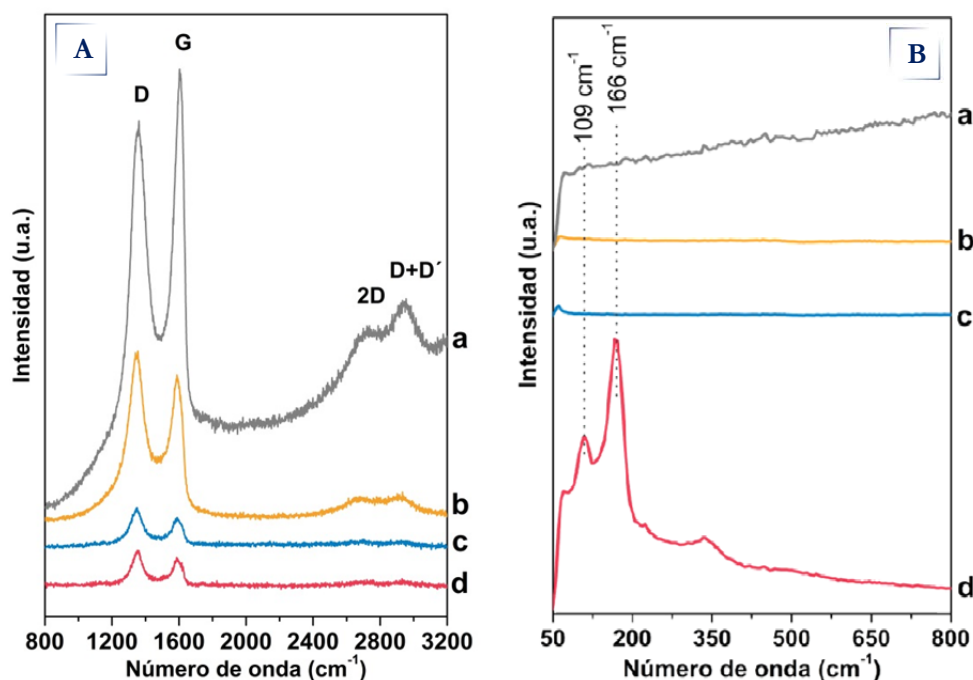


Figura 6.9. Espectros Raman correspondientes a las muestras: (a) GO, (b) rGO/EDA, (c) rGO/ N_2H_4 , y (d) rGO/HI en el intervalo de 800-3200 cm^{-1} (A) y 50-800 cm^{-1} (B)

En todas las muestras se identifican dos bandas diferenciadas localizadas en 1360 cm^{-1} y 1604 cm^{-1} (Figura 6.9b) que se corresponden con las banda D y G, respectivamente. La banda G está asociada a la vibración dentro de los enlaces C-C con hibridación sp^2 , mientras que la banda D está ligada a la vibración en otro planos como consecuencia de defectos estructurales tales como vacantes, límites de grano o la presencia de entornos con hibridación sp^3 enlazados a grupos oxigenados. Los óxidos de grafeno reducidos muestran un considerable decrecimiento de intensidad de dichas bandas respecto al óxido de grafeno sin reducir, lo cual apunta a la disminución de grupos oxigenados en su estructura. Sin embargo el cálculo de intensidades relativas entre la banda D y G (Tabla 6.5) muestra un incremento de dicha relación, debido a que además de la eliminación de grupos oxigenados, también se produce una importante fragmentación de los planos basales que da lugar a la disminución del tamaño de los dominios cristalinos con hibridación sp^2 al aplicar los tratamientos de reducción. En cuanto a la muestra rGO/HI cabe resaltar la presencia de bandas de vibración localizadas en 109 y 166 cm^{-1} (Figura 6.9a, espectro d). Algunos autores han

observado estas bandas en grafenos tratados con ácido yodhídrico [38,39] asignándolas a la formación de poliyoduros de tipo I^{3-} y I^{5-} , respectivamente. Respecto a la banda 2D presente en la muestra GO (Figura 6.9a) es un sobretono de la banda D relacionada con la oxidación de las láminas de grafeno. Esta banda desaparece por completo en las muestras de óxido de grafeno reducido debido a que en ellas se produce una eliminación importante de grupos oxigenados.

Tabla 6.5. Relación de intensidad entre la band D y G obtenidas a partir del análisis Raman del óxido de grafeno y los óxidos de grafeno reducidos.

	I_D/I_G
GO	0.90
rGO/EDA	1.10
rGO/N₂H₄	1.19
rGO/HI	1.57

6.2.3. Mecanismos de reducción del óxido de grafeno

Los resultados de caracterización descritos en apartados previos han mostrado evidentes diferencias entre las muestras sometidas a los distintos tratamientos de reducción del óxido de grafeno (GO). El grado de eliminación de los grupos oxigenados, así como la ruptura y apilamiento de los planos basales del óxido de grafeno reducido, dependen en gran medida del agente reductor empleado y el modo en el que interacciona con el óxido de grafeno de partida. A lo largo de los últimos años se han publicado numerosos trabajos en los que se emplean diferentes compuestos capaces de reducir el óxido de grafeno [17,40-43]. Sin embargo en muchos casos no está claro el mecanismo de reducción que tiene lugar, como en el caso de la hidracina y la etilendiamina tal y como expone Pumera *et al.* [16]. Para conocer las rutas de eliminación de grupos oxigenados con los agentes reductores seleccionados (etilendiamina, hidracina y ácido yodhídrico) es necesario conocer la naturaleza del óxido de grafeno empleado, el cual se compone mayoritariamente de especies C-O (epóxidos e hidroxilos) y en menor proporción grupos O=C-O y C=O (carboxilos y carbonilo, respectivamente).

En el caso de la muestra rGO/HI, tanto el análisis superficial por XPS como el análisis FTIR, reveló una elevada reducción de las especies tipo epoxi e hidroxilo, lo que indica que este agente reductor es muy eficiente para la eliminación de ambos grupos funcionales, tal y como expone en su trabajo Pei *et al.* [18]. El mecanismo por el cual tiene lugar dicha eliminación está representado en la Figura 6.10 .

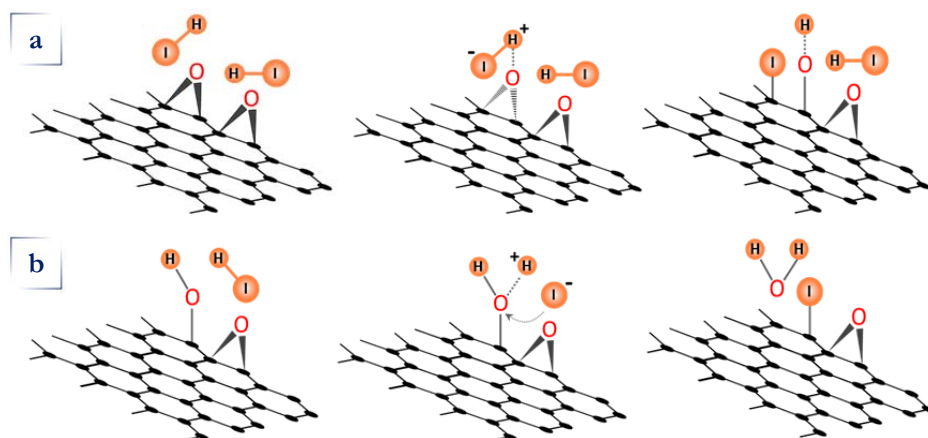


Figura 6.10. Mecanismo de reducción de los grupos epoxi (a) y los grupos hidroxilo (b) empleando ácido yodhídrico (HI) como agente reductor (esquema adaptado a partir de la referencia [18])

El ácido yodhídrico es una molécula de geometría lineal, lo que le confiere la capacidad de acceder a las capas del óxido de grafeno dado el elevado espaciado interlaminar del GO empleado en este estudio ($d_{002}=0.94$ nm, Tabla 6.4). Además el HI es una especie polar muy reactiva debido al carácter electronegativo del I respecto al átomo de hidrógeno. Esta propiedad le permite atacar a los grupos epoxi, abrir el anillo y generar un enlace $-OH$ (Figura 6.10 a). Estos grupos hidroxilo, y los ya existentes en el propio óxido de grafeno, también son atacados por el HI, al formarse un puente de hidrógeno entre el OH y el hidrógeno contenido en el agente reductor. De este modo, se libera una molécula de agua y el anión I^- queda adsorbido a la estructura del grafeno (Figura 6.10 b). El grado de apilamiento observado en la muestra rGO/HI (parámetro L_c , análisis XRD, Tabla 6.4), está asociado precisamente a la presencia de yodo entre las láminas de grafeno. Algunos autores han demostrado la capacidad del I para formar poliyoduros de tipo I^{3-} y I^{5-} (observados en los espectros Raman, Figura 6.9) y su adsorción sobre el grafeno mediante fuerzas de Van der Waals [37,38,44]. De este modo el elevado grado de apilamiento de las capas del rGO/HI se produce gracias a la interacción I-grafeno.

La hidracina (N_2H_4), también tiene la capacidad de atacar a los grupos epoxi, sin embargo los impedimentos estéricos asociados al tamaño de la molécula hacen que la reducción se inicie desde los extremos de las láminas hacia el interior [17, 36,45]. Por esta razón no elimina de modo tan eficiente como el HI los grupos oxigenados contenidos entre las capas del óxido de grafeno.

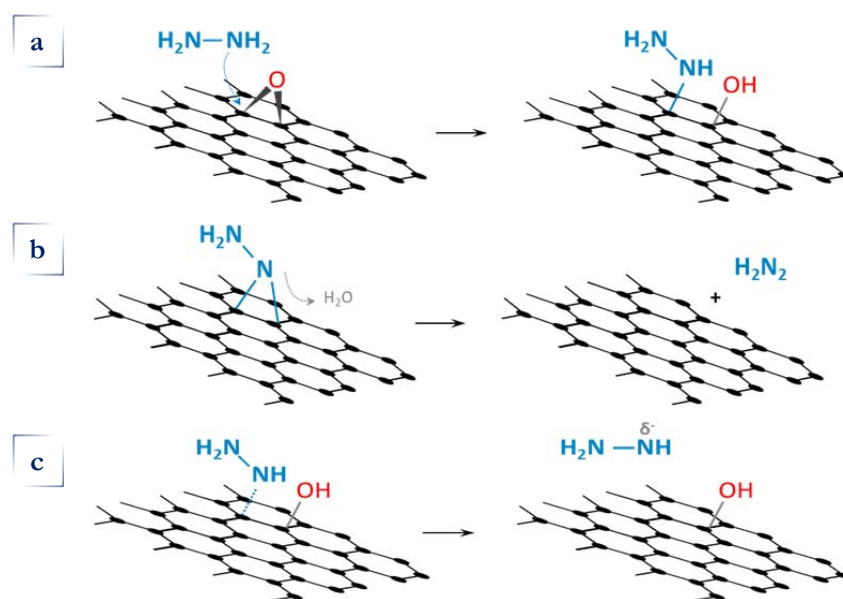


Figura 6.11. Mecanismo de reducción de los grupos epoxi (a) y los grupos hidroxilo mediante dos posibles rutas (b y c) empleando hidracina (N_2H_4) como agente reductor (esquema adaptado a partir de la referencia [40])

El mecanismo de reducción de la hidracina, al igual que en el caso anterior, se basa en el ataque a los anillos epoxi generando un grupo hidroxilo y el anclaje de la especie $NH-NH_2$ al óxido de grafeno (Figura 6.11 a). Los enlaces de tipo $-OH$ generados en esta etapa, pueden eliminarse mediante dos rutas alternativas. La más probable es la que representa la Figura 6.11 b, en la que la interacción entre el grupo hidroxilo y el grupo NH genera una molécula de agua y la posterior liberación del grupo N_2H_2 del grafeno reducido. La Figura 6.11c representa una ruta menos probable de eliminación de los grupos OH , a través de la cual la especie H_2N-NH^- se desprende del grafeno. Es esta especie la que posiblemente ataque en etapas posteriores tanto a los grupos hidroxilo generados por la apertura de anillos epoxi como a aquéllos que se encontraban anclados al óxido de grafeno en origen. Sin embargo la ocurrencia de las

rutas b y c no está demostrada y aún hoy se está tratando de esclarecer si es posible eliminar estos grupos oxigenados empleando hidracina [45]. En el caso que nos ocupa, la caracterización del grafeno rGO/N₂H₄ ha mostrado tanto por XPS como por análisis FTIR la presencia de especies nitrogenadas y grupos OH en la superficie del óxido de grafeno, lo cual indica que el mecanismo de reducción en este caso afecta mayoritariamente a la apertura de anillos epoxi y en consecuencia el anclaje de especies nitrogenadas sobre óxido de grafeno reducido.

Por último, el empleo de etilendiamina (EDA) como agente reductor también ha sido objeto de estudio por parte de algunos autores [46]. A diferencia de la hidracina y el ácido yodhídrico, la etilendiamina tiene mayor afinidad por los grupos funcionales altamente oxidantes como pueden ser los grupos de carboxilo, seguido por los anillos epoxi y finalmente los grupos hidroxilo [47] (Figura 6.12).

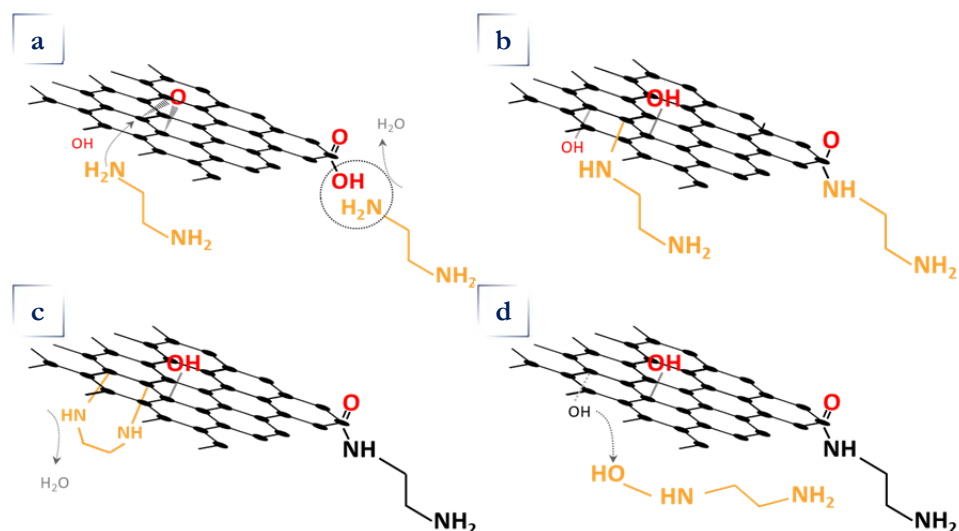


Figura 6.12. Etapas del mecanismo de reducción de los grupos epoxi e hidroxilo empleando etilendiamina como agente reductor (esquema adaptado a partir de la referencia [45])

En primer lugar se da el ataque de los grupos -NH₂ de la EDA a los anillos epoxi y a los -OH contenidos en los grupos carboxilo (Figura 6.12 a y b). En el primer caso, la apertura del anillo epoxi genera un enlace -OH y el anclaje de la amina al grafeno, mientras que el ataque a los grupos carboxilo produce la liberación de una molécula de agua antes de la formación del enlace C-N. Algunos autores [46] contemplan la

posibilidad de que la amina anclada al grafeno pueda eliminarse mediante dos rutas alternativas. La primera de ellas consiste en la formación de un ciclo por parte de la amina, que al interactuar con los grupos -OH libera una molécula de agua. Debido a la elevada tensión de formación del anillo, éste se abre nuevamente (Figura 6.12c). La segunda ruta propuesta (Figura 6.12 d) consiste en la formación de una hidroxilamina al reaccionar los grupos -OH con la especie $\text{NH-C}\equiv\text{C-NH}_2$. En ambas rutas, la eliminación de la amina anclada al grafeno reducido es un proceso complejo y la energía requerida para ello desfavorece la ocurrencia de estos mecanismos. Por ello el análisis XPS de la muestra rGO/EDA mostró una importante reducción de los grupos carboxilo, aunque mantiene la presencia de grupos tipo -OH resultantes de la apertura de los anillos epoxi, así como una contribución importante de especies nitrogenadas en su superficie a consecuencia del anclaje al grafeno reducido tras el ataque a los grupos carboxilo (análisis FTIR).

Por tanto, en base a la descripción de los mecanismos de reducción expuestos, es posible justificar las diferencias fisicoquímicas y estructurales de los óxidos de grafeno reducidos rGO/X. En el caso de la muestra rGO/HI, el grado de reducción se ve favorecido dado que sufre menos impedimentos estéricos que el resto de agentes reductores, lo que le permite por un lado acceder fácilmente entre las capas del óxido de grafeno y actuar sobre los grupos epoxi e hidroxilo contenidos entre las láminas de GO, fragmentándolas, eliminando prácticamente todos los dominios sp^3 de los grupos oxigenados y generando pequeños dominios sp^2 . En el caso de la muestra rGO/ N_2H_4 , la hidracina ataca preferencialmente a grupos oxigenados localizados en los bordes de las láminas debido a impedimentos estéricos, provocando también el anclaje de especies nitrogenadas en la superficie del rGO. Además en este caso la eliminación de especies oxigenadas se limita a los grupos epoxi y en menor extensión a los grupos hidroxilo, por lo que la estructura basal del grafeno reducido contendrá mayor proporción de dominios sp^3 respecto a la muestra rGO/HI. Finalmente, el empleo de etilendiamina para la preparación de la muestra rGO/EDA presenta menor grado de reducción dada la dificultad en este caso de eliminar los grupos hidroxilo respecto a los casos anteriores, puesto que se trata de un agente reductor con mayor afinidad por grupos funcionales de tipo carboxilo, minoritarios en el óxido de grafeno GO empleado en este estudio.

6.3. Hibridación CdS-rGO

6.3.1. Metodología experimental

Los híbridos CdS-óxido de grafeno reducidos (CdS-rGO/x) se prepararon mediante metodología solvotérmica. Para ello se utilizó un autoclave en el cual se introdujeron los precursores del CdS (acetato de cadmio ($\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich, 98%) y tiourea (NH_2CSNH_2 , Sigma Aldrich, 99%) en una relación molar $\text{Cd}^{2+}/\text{S}^{2-}$ de 1/3) y el correspondiente grafeno reducido (1%(p/p)) en 100 mL de etilendiamina y con la cantidad de agua estequiométrica para llevar a cabo la hidrólisis completa de la tiourea. El autoclave se mantuvo a 120 °C durante 12 horas. Los precipitados de CdS-rGO obtenidos se separaron mediante centrifugación, se lavaron con etanol/agua varias veces y fueron finalmente secados a vacío a 70 °C durante 2 horas. La Tabla 6.6 recoge la nomenclatura de las muestras de híbridos preparadas CdS-rGO/x variando el tipo de óxido de grafeno reducido de acuerdo a los métodos estudiados en el apartado anterior. Con fines comparativos también se ha preparado, siguiendo la metodología solvotérmica descrita previamente, una muestra de referencia de CdS sin hibridar.

Tabla 6.6. *Nomenclatura de las muestras híbridas CdS-rGO/x*

Óxido de grafeno reducido	Híbrido
-	CdS
rGO/EDA	CdS-rGO/EDA
rGO/N ₂ H ₄	CdS-rGO/N ₂ H ₄
rGO/HI	CdS-rGO/HI

6.3.2. Caracterización fisicoquímica

6.3.2.1. Análisis químico y textural

En la Tabla 6.7 se recogen los porcentajes atómicos de Cd y S en los híbridos CdS-rGO/x obtenidos a partir del análisis químico mediante fluorescencia de rayos X (TXRF). Todos los híbridos presentan valores similares de composición Cd/S lo que indica un grado de coordinación semejante entre el cadmio y el azufre e independiente del tipo de óxido de grafeno reducido utilizado para la formación

del híbrido. En todos los híbridos la relación atómica Cd/S se encuentra comprendida entre 0.94-0.96. Este valor es inferior a la relación estequiométrica del CdS, lo cual denota la existencia de defectos de Cd a nivel de superficie en todas las muestras CdS-rGO/x.

Tabla 6.7. Composición superficial (% at., análisis TXRF) y área superficial específica (adsorción de N₂) del fotocatalizador CdS de referencia y de los híbridos CdS-rGO

	TXRF		B.E.T. (m ² /g)
	Cd (at %)	S (at %)	
CdS	48.3	51.7	67.5
CdS-rGO/EDA	48.5	51.5	77.9
CdS-rGO/N₂H₄	48.7	51.3	69.4
CdS-rGO/HI	49.0	51.0	62.9

Las propiedades texturales de los híbridos CdS-rGO/x se evaluaron a partir de sus isothermas de adsorción-desorción de N₂. Todos los híbridos presentaron isothermas de adsorción (no incluidas en el capítulo) de tipo IV (según la clasificación de la IUPAC), característico de materiales mesoporosos con una baja contribución de estructuras microporosas. El área superficial específica de los sistemas híbridos CdS-rGO, calculada mediante la ecuación B.E.T. (Tabla 6.7), varía en función del tipo de rGO empleado en su preparación. En el caso de las muestras CdS-rGO/N₂H₄ y, especialmente, CdS-rGO/EDA se observó un incremento en el valor de área específica superficial respecto a la desarrollada por el fotocatalizador de referencia CdS, mientras que en el caso de la muestra CdS-rGO/HI se observa una disminución del área respecto de la referencia.

6.3.2.2. Estructura y morfología

La morfología de las superficies del fotocatalizador CdS de referencia y de los híbridos CdS-rGO se estudiaron mediante microscopía electrónica de barrido (FE-SEM, Figura 6.13). Las imágenes SEM del fotocatalizador CdS de referencia indican que este sistema está formado por agregados filamentosos (Figura 6.13a). Esta misma morfología se observa en el híbrido CdS-rGO/HI (Figura 6.13d) pero el tamaño de los agregados es menor respecto a la muestra de referencia. El híbrido CdS-rGO/EDA (Figura 6.13b) presenta importantes diferencias respecto del CdS de referencia ya que se compone de pequeñas aglomeraciones de CdS de morfología irregular en contacto con la superficie del óxido de grafeno reducido. Finalmente, el híbrido CdS-rGO/N₂H₄ (Figura 6.13c) presenta una mezcla de láminas de óxido de grafeno reducido junto con estructuras filamentosas de CdS sobre su superficie.

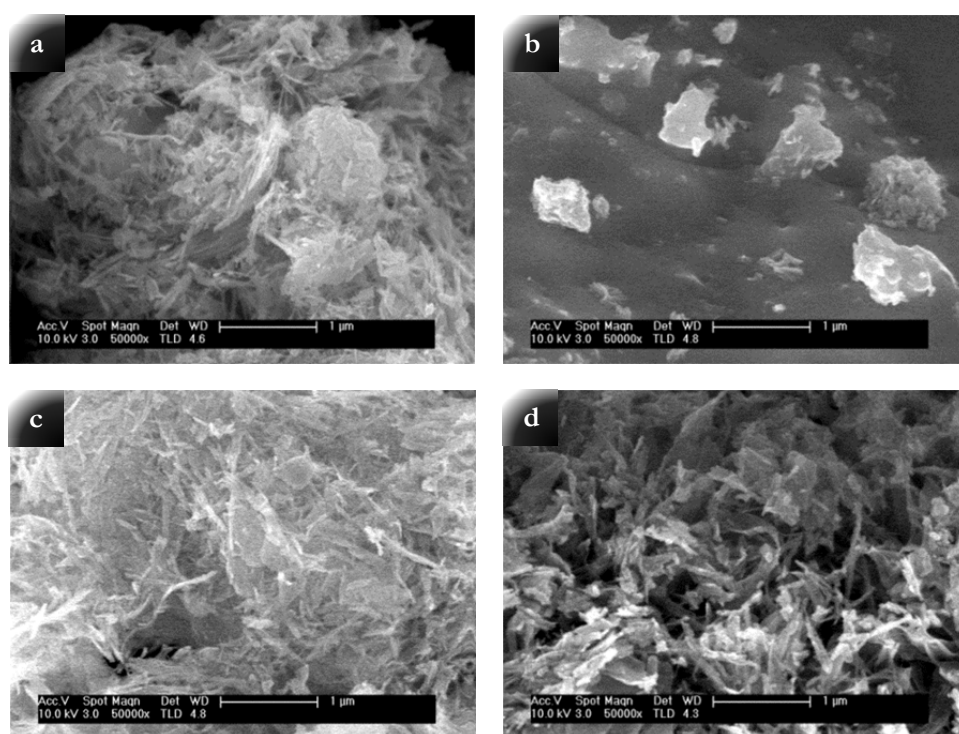


Figura 6.13. Imágenes FE-SEM del fotocatalizador CdS de referencia (a) y de los híbridos CdS-rGO/x: (b) CdS-rGO/EDA; (c) CdS-rGO/N₂H₄; y (d) CdS-rGO/HI

La estructura cristalina tanto de los híbridos CdS-rGO/x como del fotocatalizador de referencia CdS se estudió mediante difracción de rayos X (Figura 6.14). Los perfiles de difracción del CdS de referencia y de los híbridos presentan reflexiones correspondientes a los planos cristalinos de la fase hexagonal del CdS (JCPDS: 01-077-2306). El grado de cristalinidad del CdS observado en el fotocatalizador de referencia no se ve alterado en los sistemas híbridos CdS-rGO/EDA y CdS-rGO/N₂H₄, mientras que en el híbrido CdS-rGO/HI la intensidad de las reflexiones del CdS aumentan lo que es indicativo de un ligero aumento en la cristalinidad del CdS en dicha muestra. Las intensidades relativas de los planos (100) y (002) de la fase de CdS en todos los casos se encuentran en torno a 1.8 (Tabla 6.8), valor que se desvía de la relación de intensidades del patrón hexagonal estándar, que se encuentra alrededor de 0.45. Este hecho es indicativo del crecimiento orientado del CdS para formar estructuras monodimensionales (1D). Dicho crecimiento preferencial ya ha sido reportado en anteriores capítulos de la tesis doctoral para el CdS preparado mediante metodología solvotérmica, en la cual la temperatura juega un papel crucial en la nanoestructuración del CdS [48,49]. En cuanto a los híbridos CdS-rGO/x, no se aprecian diferencias significativas en la relación de intensidades $I_{(002)}/I_{(101)}$ (Tabla 6.8), lo cual denota la formación de estructuras unidimensionales de CdS con una relación de aspecto muy similar en todos los híbridos.

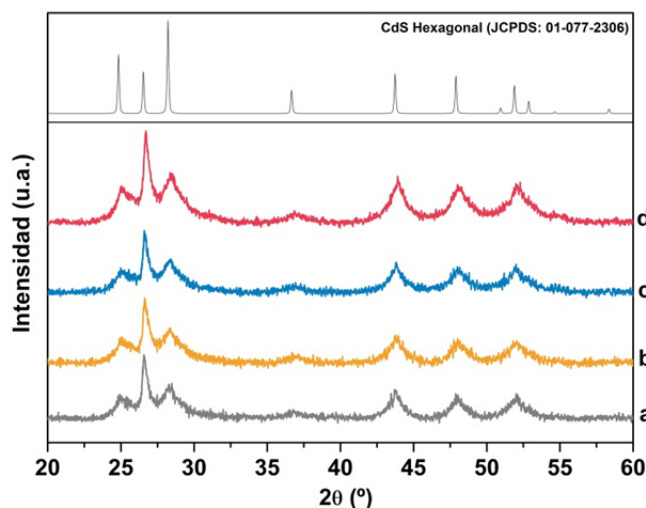


Figura 6.14. Difractogramas de rayos X del fotocatalizador CdS referencia y de los híbridos CdS-rGO/x: a) CdS, b) CdS-rGO/EDA, c) CdS-rGO/N₂H₄, y d) CdS-rGO/HI

La estimación cuantitativa de la longitud y anchura de las cristalitas de CdS (Tabla 6.8) se llevó a cabo aplicando la ecuación de Debye-Scherrer al ensanchamiento de los picos de difracción (002) y (101), respectivamente. De acuerdo a estos datos, se observa que todos los híbridos CdS-rGO/x presentan estructuras cristalinas de CdS con una longitud y anchura similares a la obtenida para el CdS de referencia lo que indica que la naturaleza del óxido de grafeno reducido no modifica significativamente el crecimiento del CdS durante la síntesis solvotérmica.

Tabla 6.8. *Propiedades cristalinas del CdS en los híbridos CdS-rGO/x y en el fotocatalizador CdS de referencia determinadas a partir del análisis XRD*

	I_{002}/I_{101}	Dp (nm)	
		(002)	(101)
CdS	1.82	21.2	5.4
CdS-rGO/EDA	1.86	18.7	4.6
CdS-rGO/N₂H₄	1.85	20.9	5.1
CdS-rGO/HI	1.83	18.9	5.0

6.3.2.3. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

La composición superficial de los sistemas híbridos CdS-rGO/x se estudió mediante análisis XPS. En la Tabla 6.9 se recogen las energías de ligadura de los niveles C 1s, Cd 3d y S 2p de los híbridos CdS-rGO/x y del fotocatalizador CdS de referencia.

Los espectros XPS del nivel Cd 3d de las muestras híbridas CdS-rGO/x (Figura 6.16) presentan la componente del nivel 5/2 localizada a la energía de ligadura de 404.9 eV, y la correspondiente al nivel 3/2 a 411.6 eV. La separación (*splitting*) entre ambas componentes es de 6.7eV, lo que se corresponde con la presencia de especies Cd²⁺ en forma de CdS [50,51]. El análisis del nivel S 2p en las muestras híbridas (figura no incluida en este apartado) corrobora esta asignación ya que presenta en todos los casos un pico simétrico a una energía de ligadura de 161.6 eV, característico de especies S²⁻.

Los espectros XPS del nivel C 1s del fotocatalizador de referencia y de los híbridos CdS-rGO/x presentan varias componentes (Figura 6.16). En el caso del catalizador de referencia, la deconvolución de la región C 1s muestra dos contribuciones a energías de ligadura de 284.6 eV y 286.2 eV que están asociadas a la presencia de especies con enlaces C-C y C-N, respectivamente. Éstas proceden de la etilendiamina empleada durante la síntesis solvotérmica que se encuentra coordinada sobre la superficie del fotocatalizador CdS [45, 52,53]. El híbrido CdS-rGO/N₂H₄ presenta un nivel C 1s similar al registrado previamente para el fotocatalizador CdS de referencia. Sin embargo, las muestras CdS-rGO/EDA y CdS-rGO/HI presentan dos contribuciones adicionales a energías de ligadura de 286.5 eV y 288.0 eV que están adscritas a la presencia de especies C-O y C=O, respectivamente. La aparición de estos grupos oxigenados es indicativa de una mayor exposición superficial del óxido de grafeno reducido en estos híbridos CdS-rGO/EDA y CdS-rGO/HI.

Tabla 6.9. Energías de ligadura de los niveles C 1s, Cd 3d, S 2p, concentración de C (% atómico) y porcentaje de C procedentes de EDA y del óxido de grafeno reducido en los híbridos CdS-rGO/x y el fotocatalizador CdS de referencia

	BE (eV) C 1s (%)	BE (eV) Cd 3d	BE (eV) S 2p	C (at %)	C de EDA (%)	C del rGO (%)
CdS	284.6 (40)	404.9	161.6	40	100	-
	286.2 (60)	411.6				
CdS-GO/EDA	284.6 (72)	404.9	161.6	85	13	87
	286.2 (15)					
	286.6 (7)					
	288.0 (6)					
CdS-rGO/N₂H₄	284.6 (25)	404.9	161.6	33	100	-
	286.2 (75)	411.6				
CdS-rGO/HI	284.6 (68)	404.9	161.6	44	75	25
	286.2 (19)					
	286.5 (9)					
	288.0 (4)					

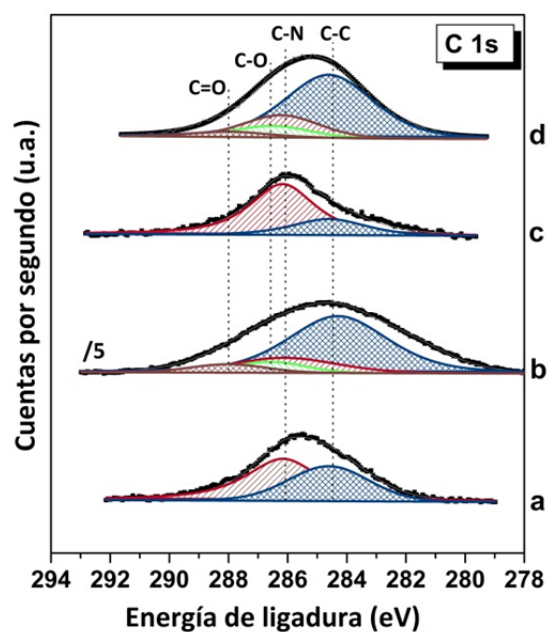


Figura 6.15. Espectros XPS de alta resolución del nivel $C\ 1s$ en los fotocatalizadores: a) CdS , b) CdS - rGO/EDA , c) CdS - rGO/N_2H_4 , y d) CdS - rGO/HI

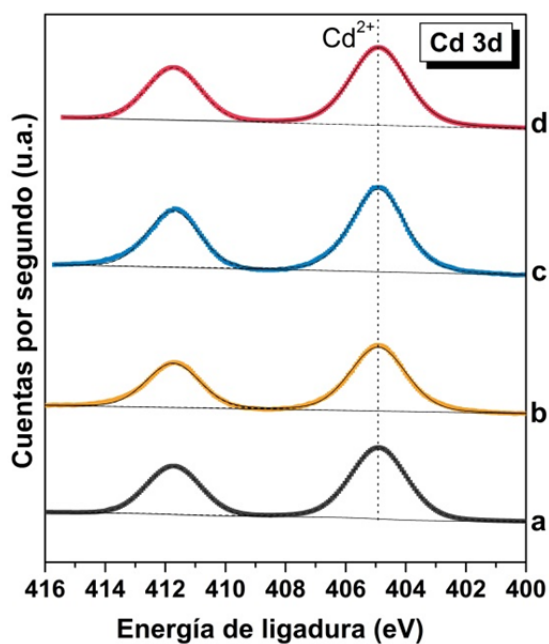


Figura 6.16. Espectros XPS de alta resolución del nivel $Cd\ 3d$ (b) en los fotocatalizadores: a) CdS , b) CdS - rGO/EDA , c) CdS - rGO/N_2H_4 , y d) CdS - rGO/HI

Se calculó la concentración superficial de carbono en los híbridos CdS-rGO/x (Tabla 6.9) a partir de la integración de las áreas de los niveles C 1s, O1s, Cd 3d y O 1s aplicando los factores de sensibilidad atómica correspondientes. El fotocatalizador CdS de referencia presenta una notable cantidad de carbono a nivel superficial como consecuencia de las moléculas de etilendiamina que se encuentran coordinadas sobre su superficie. Considerando el carbono detectado en el fotocatalizador CdS de referencia como la cantidad base de etilendiamina coordinada en superficie, se estimaron los porcentajes relativos de especies de carbono procedentes tanto de la etilendiamina como del óxido de grafeno en los sistemas híbridos CdS-rGO/x (Tabla 6.9). Estos valores mostraron que en el híbrido CdS-rGO/N₂H₄ el carbono expuesto en superficie proviene fundamentalmente de la etilendiamina coordinada con el CdS, mientras que en el caso del híbrido CdS-rGO/HI, y especialmente en el caso de la muestra CdS-rGO/EDA, una parte importante del total del carbono detectado (el 25% y 87% respectivamente) está asociado al óxido de grafeno reducido presente sobre la superficie de estos fotocatalizadores.

6.3.2.4. Espectroscopia UV-Vis

Las propiedades ópticas del fotocatalizador CdS de referencia y de los híbridos CdS-rGO/x se determinaron mediante espectroscopia UV-visible (Figura 6.17). La representación de Kubelka-Munk indica que tanto el fotocatalizador CdS de referencia como todos los híbridos CdS-rGO/x presentan un perfil de absorción similar con un único borde de absorción en el intervalo comprendido entre 460 y 515 nm.

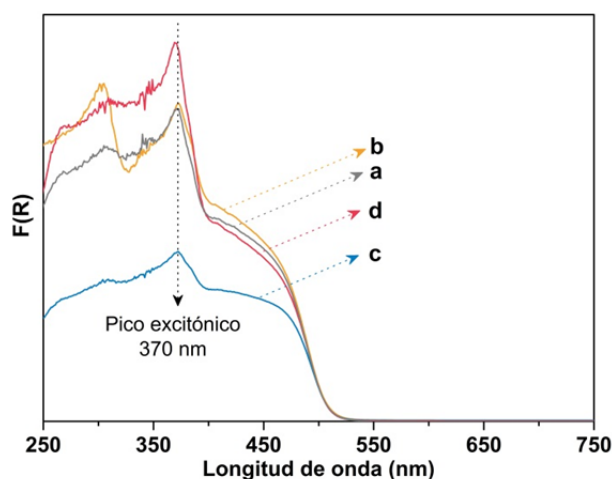


Figura 6.17. Representación de Kubelka-Munk del espectro UV-vis de los híbridos CdS-rGO/x y del fotocatalizador CdS de referencia: a) CdS, b) CdS-rGO/EDA, c) CdS-rGO/N₂H₄, y d) CdS-rGO/HI

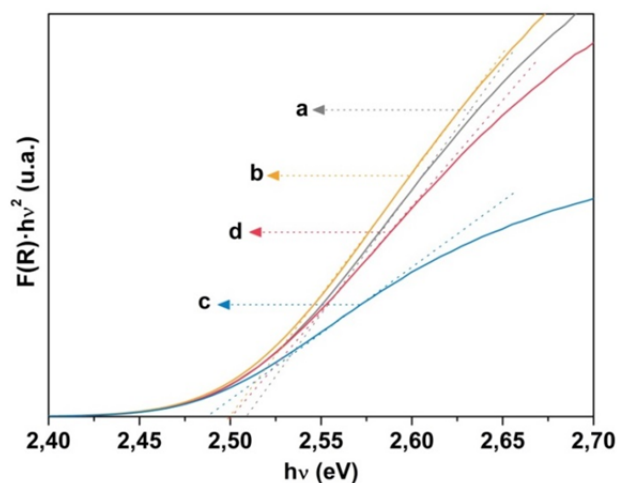


Figura 6.18. Gráfico de Tauc obtenido a partir de la función de Kubelka-Munk para la determinación del band gap de los híbridos CdS-rGO/x y del fotocatalizador CdS de referencia: a) CdS, b) CdS-rGO/EDA, c) CdS-rGO/N₂H₄, y d) CdS-rGO/HI

A partir de los perfiles de absorción obtenidos mediante la representación de la función de Kubelka-Munk, se han calculado los valores de band gap de las muestras aplicando la ecuación de Tauc (Figura 6.18 y Tabla 6.10). Los valores de band gap en todas las muestras son similares, alrededor de 2.50 eV, y ligeramente superiores al valor de band gap reportado en literatura para el CdS (2.40 eV). Este leve incremento del band gap puede ser indicativo de la presencia de nanoestructuras de CdS con un tamaño de partícula pequeño (5-10 nm), que generan efectos débiles de confinamiento

cuántico [47,54-56]. Los espectros UV-vis de todas las muestras también presentan un pico excitónico a 370 nm asociado a la presencia de dominios cristalinos de CdS con un tamaño igual o inferior al radio de Bohr [48, 57,58]. La aparición del pico excitónico es resultado de fuertes efectos de confinamiento cuántico (QD) asociados al pequeño tamaño de las nanoestructuras. La intensidad del pico excitónico, y en consecuencia, la concentración de nanopartículas con fuerte confinamiento cuántico, varía en los diferentes híbridos. Así la intensidad del pico excitónico es similar a la del fotocatalizador CdS de referencia en el híbrido CdS-rGO/EDA, desciende en el caso del híbrido CdS-rGO/N₂H₄ y aumenta significativamente en el caso del híbrido CdS-rGO/HI.

Tabla 6.10. Valores de band gap de los híbridos CdS-rGO/x y del fotocatalizador CdS de referencia calculados a partir de los gráficos de Tauc

	BG (eV)
CdS	2.51
CdS-rGO/EDA	2.50
CdS-rGO/N₂H₄	2.48
CdS-rGO/HI	2.50

6.3.2.5. Fotoluminiscencia

La Figura 6.19 presenta los espectros de fotoluminiscencia (PL) del fotocatalizador CdS de referencia y de los sistemas híbridos CdS-rGO/x obtenidos aplicando una longitud de onda de excitación de 375 nm. La posición de las bandas de emisión no se ve modificada al incorporar los óxidos de grafeno reducidos respecto a la muestra de referencia CdS. Dado que los híbridos CdS-rGO/x sólo contienen un 1% de grafeno reducido, la posición de las bandas de emisión puede atribuirse en exclusiva a la estructura del CdS en el híbrido, mientras que las diferencias de intensidad están ligadas al papel que ejercen los diferentes óxidos de grafeno reducidos sobre la gestión de los portadores de carga generados en el CdS.

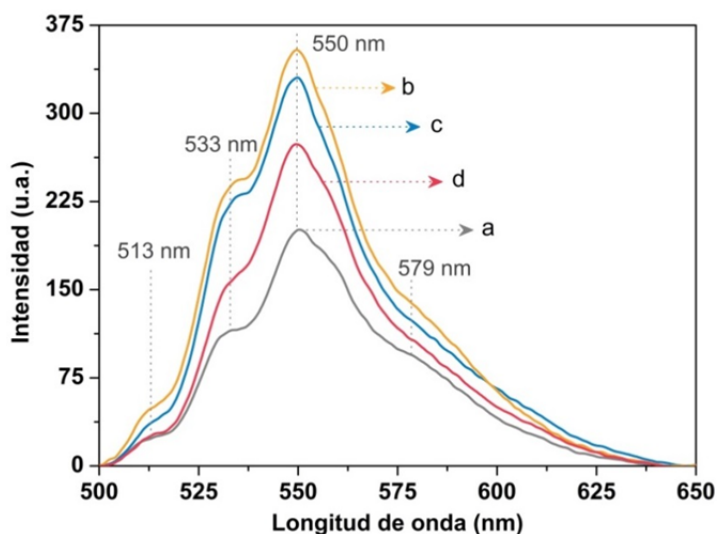


Figura 6.19. Espectros de fotoluminiscencia del fotocatalizador CdS de referencia (a) y los híbridos CdS-rGO/x: b) CdS-rGO/EDA, c) CdS-rGO/N₂H₄ y d) CdS-rGO/HI

De este modo, las bandas localizadas a 513 nm se pueden adscribir a la emisión de luminiscencia de las estructuras tipo *quantum dot* observadas en el análisis previo de UV-Vis (apartado 6.3.2.4). La emisión alrededor de 533 nm está asociada a las transiciones electrónicas que tienen lugar entre la banda de valencia y de conducción del CdS. En cuanto a las emisiones a 550 nm y 579 nm, están asociadas a la presencia de defectos estructurales tales como vacantes de cadmio o cadmio intersticial y vacantes de azufre, respectivamente [59]. La intensidad de los espectros presenta diferencias importantes entre los fotocatalizadores objeto de estudio. Tal y como muestra la Figura 6.19, la intensidad de la emisión de fotoluminiscencia de las muestras que contienen óxido de grafeno reducido CdS-rGO/x (Figura 6.19 b-d) es mayor que la correspondiente al fotocatalizador de referencia CdS (Figura 6.19a). Esta tendencia es opuesta a los resultados expuestos en los trabajos de algunos autores [60,61], en los que la incorporación de óxidos de grafeno reducido produce la extinción de los fenómenos de recombinación de electrones y huecos. Sin embargo en el caso que nos ocupa, la muestra de referencia presenta menor intensidad en su espectro de luminiscencia respecto a los híbridos CdS-rGO/x, lo cual indica que los fenómenos de recombinación radiativa se ven afectados por la naturaleza de los óxidos de grafeno reducidos.

No existe consenso acerca de los fenómenos de transferencia de carga que

participan en las propiedades fotoluminiscentes de los grafenos y óxidos de grafeno reducidos, sin embargo sí se han acotado algunos factores que parecen jugar un papel importante en este aspecto: (i) la presencia de dominios cristalinos de pequeño tamaño o QD, (ii) defectos estructurales que actúan como trampas de emisión o (iii) la presencia de estructuras electrónicas conjugadas sp^2 - sp^3 [62]. En el caso de las muestras CdS-rGO/x, el factor más probable causante de las diferencias de intensidad PL, es la coexistencia de estados electrónicos conjugados sp^2 y sp^3 . Éste hecho se ha corroborado en apartados anteriores mediante análisis Raman de los óxidos de grafenos reducidos (apartado 6.2.2.1.2), donde la relación I_D/I_G reveló no sólo la disminución de grupos oxigenados, sino también la disminución del tamaño de los dominios sp^2 . Los dominios sp^3 están conformados típicamente por átomos de carbono enlazados a átomos de oxígeno para formar especies de tipo epóxido o hidroxilo, mientras que la hibridación sp^2 se corresponde con carbonos enlazados o bien a otros carbonos, o a grupos funcionales de tipo carbonilo o carboxilo localizados mayoritariamente en los extremos de las láminas de óxido de grafeno. Los tratamientos de reducción generan distintos grados de ruptura de los dominios sp^2 , reduciendo su tamaño, de tal modo que en lugar de disponer de una red ordenada de dominios sp^2 (Figura 6.20a), se generan estados localizados que actúan como trampas y centros de recombinación de electrones y huecos, incrementando así la intensidad PL (regiones marcadas en rojo, Figura 6.20 b). Sin embargo, si se consiguen reestablecer los dominios sp^2 durante la reducción o se aumenta su concentración, tal y como ocurre con la muestra rGO/HI, estos tienden a interconectarse (regiones marcadas en azul Figura 6.20 c), favoreciendo así la percolación de electrones entre regiones sp^2 y la reducción de la emisión PL al promover los procesos de recombinación no radiativa [63]. En base a esta argumentación, y a la caracterización físicoquímica presentada en el apartado 6.2.2 correspondiente al grado de reducción de los rGO-x, es posible afirmar que la muestra CdS-rGO/HI es la muestra híbrida más eficiente en la gestión de portadores de carga debido a que el grado de reducción rGO/HI es muy elevado, lo cual implica la presencia mayoritaria de dominios sp^2 , que evitan la recombinación de electrones y huecos.

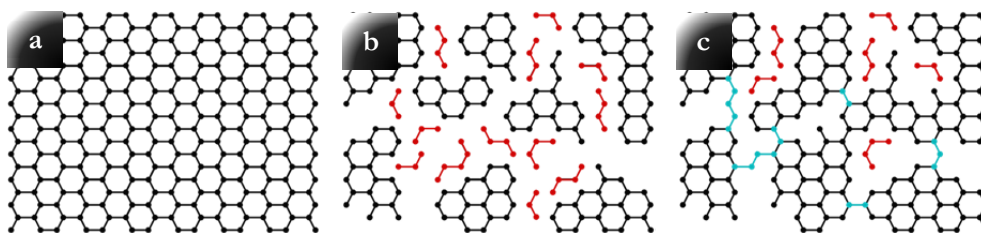


Figura 6.20. Representación de los planos basales del grafeno correspondientes a: (a) predominio de regiones sp^2 , (b) dominios sp^2 fracturados y (c) dominios sp^2 interconectados

6.3.2.6. Medidas de actividad fotocatalítica

La evaluación de la actividad fotocatalítica para la producción de hidrógeno de todas las muestras se llevó a cabo bajo luz visible según la metodología descrita en capítulos anteriores. En la Figura 6.21 se representa la evolución de la producción de hidrógeno con el tiempo obtenida sobre las muestras de esta serie, mientras que en la Tabla 6.11 se incluyen los valores de producción de hidrógeno (μmol) así como el rendimiento cuántico aparente (AQY%) obtenido sobre las muestras.

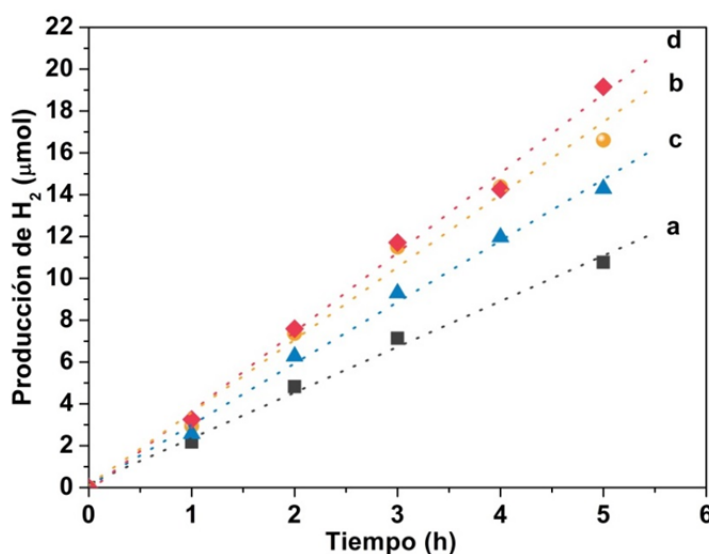


Figura 6.21. Evolución con el tiempo de la producción de hidrógeno sobre el fotocatalizador CdS de referencia y los sistemas híbridos CdS-rGO/ x : a) CdS, b) CdS-rGO/EDA, c) CdS-rGO/ N_2H_4 y d) CdS-rGO/HI. (lámpara de Xe de 150W, 50 mg de fotocatalizador en 150 mL de disolución acuosa (0.05M Na_2S / 0.02M Na_2SO_3))

Tabla 6.11. Velocidad de producción de hidrógeno obtenida sobre el fotocatalizador CdS de referencia y los sistemas híbridos CdS-rGO/x

	Producción de H ₂ (μmol)	Rendimiento cuántico aparente (AQY,%)
CdS	10.8	0.029
CdS-GO/EDA	16.6	0.045
CdS-rGO/N₂H₄	14.3	0.039
CdS-rGO/HI	19.2	0.052

Los resultados de fotoactividad mostrados en la Figura 6.21 indican que todos los híbridos CdS-rGO/x presentan mayor actividad para la producción de hidrógeno que el fotocatalizador de referencia CdS (10.8 μmol). Los híbridos CdS-rGO/x mostraron diferencias de fotoactividad entre ellos, presentando la muestra CdS-rGO/HI la mayor producción de hidrógeno (19.2 μmol), seguido por el híbrido CdS-rGO/EDA (16.6 μmol) y finalmente la muestra CdS-rGO/N₂H₄ con el menor valor de producción (14.3 μmol). Estos resultados apuntan a que los cambios en la estructura y las características superficiales del óxido de grafeno reducido derivadas de los diferentes tratamientos de reducción, juegan un papel importante en su hibridación con el fotocatalizador CdS.

6.3.3. Discusión

La caracterización fisicoquímica de los óxidos de grafeno reducidos ha mostrado que sus propiedades estructurales y superficiales vienen determinadas por las condiciones y naturaleza del agente reductor utilizado en el proceso de reducción del óxido de grafeno. La caracterización de los óxidos de grafeno mediante análisis químico, XPS y FTIR (Tabla 6.2, Tabla 6.3 y Figura 6.6, respectivamente) han demostrado que la reducción química del óxido de grafeno empleando N₂H₄ o HI produce un mayor grado de reducción respecto al obtenido tras el tratamiento solvotérmico empleando etilendiamina. Las diferencias en el grado de reducción de los óxidos de grafeno también afectan a su estructura como demostraron sus análisis

XRD (Figura 6.7 y Tabla 6.4). Estos análisis reflejaron que la reducción solvotérmica, y especialmente, la reducción con N_2H_4 , producen una mayor deslaminación de las capas del grafeno así como un mayor crecimiento longitudinal de las mismas. Por el contrario, cuando la reducción se lleva a cabo empleando HI, el óxido de grafeno sufre un ataque más agresivo, causando la ruptura y apilamiento de las láminas de óxido de grafeno reducido (Figura 6.14).

La caracterización óptica mediante espectroscopia UV-vis (Figura 6.17) de los híbridos CdS-rGO/x ha mostrado que las diferentes características de los óxidos de grafeno reducidos inducen cambios en la concentración de nanocristales de CdS con fuerte confinamiento cuántico (QD) presentes en los híbridos. Para justificar este cambio en la concentración de nanocristales de CdS con confinamiento cuántico debemos tener en cuenta el mecanismo de crecimiento solvotérmico del CdS y cómo éste se puede ver afectado por la presencia del óxido de grafeno reducido. Los principales parámetros solvotérmicos que afectan al crecimiento de las nanopartículas primarias de CdS son: (i) la estabilización de los complejos [Cd-EDA] que controlan la nucleación y crecimiento del CdS en determinados planos, (ii) la temperatura de síntesis y el tiempo de reacción, que determinan la termodinámica y cinética de crecimiento del CdS y, (iii) la concentración de los precursores de Cd y S, que también influyen en la cinética de crecimiento. Como se ha comentado en anteriores capítulos de la Tesis, el mecanismo solvotérmico de formación de las nanopartículas de CdS en presencia de etilendiamina (EDA) comienza con la formación de complejos CdS-etilendiamina de estructura laminar que se descomponen a temperaturas superiores a 120 °C [48,64], dando lugar a estructuras monodimensionales de CdS y a la formación de nanocristales de CdS de pequeña dimensión con un fuerte efecto de confinamiento cuántico (QD). En base a este mecanismo, la diferente composición superficial y deslaminación de los óxidos de grafeno reducidos pueden alterar en diferente medida la concentración de los iones S^{2-} y/o la descomposición de los complejos [Cd-EDA] en los estadios iniciales de la precipitación del CdS con la formación en paralelo de los nanocristales de CdS con un fuerte efecto de confinamiento cuántico.

La caracterización de los sistemas híbridos CdS-rGO/x mediante adsorción-

desorción de N_2 ha mostrado que los óxidos de grafeno reducidos inducen cambios en el grado de agregación de las partículas primarias de CdS. De acuerdo al análisis del área específica B.E.T. (Tabla 6.7), ésta aumenta en los sistemas híbridos siguiendo la secuencia: $CdS-GO/HI < CdS-rGO/N_2H_4 < CdS-GO/EDA$. La secuencia de variación en el área específica de los híbridos sigue una tendencia en paralelo al grado de reducción de la superficie de los óxidos de grafeno reducidos determinadas por XPS (Tabla 6.9) indicando que una mayor reducción del óxido de grafeno da lugar a una menor agregación de las partículas de CdS en los híbridos. Esta modificación en la aglomeración de las partículas de CdS en combinación con óxido de grafeno reducido, coincide con los resultados obtenidos por Pan *et al.* [65], en el que se describe el importante papel que juega el grafeno reducido para modificar la agregación de las partículas de CdS mediante su contacto con las láminas del grafeno reducido.

Para analizar las diferencias observadas en la fotoactividad de los híbridos CdS-rGO/x es necesario evaluar cada una de las etapas por las que transcurre la reacción de fotoproducción de hidrógeno. La actividad fotocatalítica en los híbridos se inicia cuando el CdS absorbe los fotones procedentes de la luz con energía superior a su band gap (E_g). La absorción de esta energía fotónica genera electrones fotoexcitados en la banda de conducción (BC), y huecos en la banda de valencia (BV) del CdS. Una vez que los pares electrón-hueco se han generado, estos han de separarse y migrar hacia la superficie del material, compitiendo con los procesos de recombinación que provocan la extinción de estos pares fotoexcitados. Una vez en superficie, los electrones y huecos reducen y oxidan el agua y los iones S^{2-}/SO_3^{2-} adsorbidos en la superficie, respectivamente, para producir hidrógeno. Teniendo en cuenta el mecanismo de fotoproducción de hidrógeno las diferencias en la fotoactividad de los híbridos ($CdS-rGO/HI > CdS-GO > CdS-rGO/N_2H_4 > CdS$ referencia, Figura 6.21) se analizarán bajo el punto de vista de su capacidad para absorber fotones y su eficiencia en la generación, separación, transporte y reacción de los portadores de carga fotogenerados [23,66].

La capacidad de absorción de fotones de los sistemas híbridos CdS-rGO/x, viene determinada por su área superficial específica y el valor de su band gap. A pesar de que áreas superficiales elevadas implican mayor área para la absorción de

luz y un mayor número de centros activos expuestos, la tendencia observada es que el desarrollo de la superficie B.E.T. de las muestras CdS-rGO (Tabla 6.7) no está relacionada con el aumento en la velocidad de producción de hidrógeno obtenida. En relación a las propiedades ópticas, los espectros UV-vis (Figura 6.17) mostraron que tanto la posición de los bordes de absorción como los valores de band gap, son similares en todos los híbridos, por lo que no existe una relación directa entre la capacidad de absorción de fotones de una determinada energía (definida por el tamaño del band gap y el área específica superficial) y la fotoactividad de las muestras. Por lo tanto, las diferencias de fotoactividad en los sistemas híbridos CdS-rGO vienen determinados por parámetros asociados a la separación y transporte de los portadores de carga, más que por la capacidad de absorción de la energía fotónica [67,68].

La estructura cristalina, el tamaño de cristal, la naturaleza y número de defectos del CdS, así como el contacto entre CdS y rGO, son factores que determinan la eficiencia en la migración y transporte de cargas en los híbridos CdS-rGO/x. En este sentido, la superficie y contacto del óxido de grafeno reducido con el CdS pueden definir las diferencias de fotoactividad observadas en los híbridos. Es conocido que los óxidos de grafeno reducidos pueden mejorar la fotoactividad del CdS cuando se combinan con él debido a que la elevada conductividad electrónica del rGO puede atrapar y favorecer el transporte de los electrones fotogenerados, facilitando de este modo la separación de electrones y las reacciones interfaciales para producir hidrógeno [15,26]. De esta forma, las diferencias en la conductividad electrónica de los óxidos de grafeno reducidos podrían justificar las diferencias en la fotoactividad observada en los sistemas híbridos CdS-rGO/x. La extensión e integridad de las láminas de grafeno, la presencia de grupos funcionales oxigenados y la aglomeración de las láminas de grafeno, son factores importantes que determinan la conductividad electrónica del rGO [18]. Por lo general, se observa mejor conductividad en grafenos con un elevado grado de reducción, baja aglomeración y buena integridad de las láminas de grafeno. Tomando en cuenta el grado de reducción ($\text{rGO/HI} > \text{rGO/N}_2\text{H}_4 > \text{rGO/EDA}$), grado de fragmentación ($\text{rGO/HI} > \text{rGO/N}_2\text{H}_4 > \text{rGO/EDA}$) y el grado de apilamiento ($\text{rGO/HI} > \text{rGO/EDA} > \text{rGO/N}_2\text{H}_4$) alcanzados en los

óxidos de grafeno reducidos, se podría esperar un incremento de conductividad siguiendo la secuencia: $\text{rGO}/\text{N}_2\text{H}_4 > \text{rGO}/\text{EDA} > \text{rGO}/\text{HI}$. Sin embargo, la comparación entre la conductividad electrónica en los óxidos de grafeno reducido con los procesos de recombinación en los híbridos CdS-rGO/x evaluados a través de los espectros de fotoluminiscencia PL (Figura 6.19) muestra una tendencia diferente a la esperada en cuanto a conductividad. El contacto del óxido de grafeno reducido con el CdS en las muestras CdS-rGO/x da lugar en todos los casos a emisiones PL de mayor intensidad que el catalizador de referencia CdS siguiendo la secuencia $\text{CdS-rGO}/\text{EDA} > \text{CdS-rGO}/\text{N}_2\text{H}_4 > \text{CdS-rGO}/\text{HI}$. Ésta última es la muestra híbrida que presenta menor intensidad PL, lo cual apunta a la posibilidad de que parte de los electrones fotoexcitados se transfieran desde el CdS hacia el rGO/HI, en el que se ve favorecida su movilidad dado que predominan los dominios sp^2 (Figura 6.20c) y por lo tanto se reduce la probabilidad de que estos se recombinen en los defectos de la red carbonosa. Además de la conductividad electrónica del óxido de grafeno reducido y de su contacto con el CdS, las modificaciones de la estructura cristalina del CdS podrían afectar a la fotoactividad de los híbridos CdS-rGO/x. Los perfiles de difracción de los híbridos CdS-rGO/x son similares al del fotocatalizador CdS de referencia y característicos de la fase hexagonal (Figura 6.14) con crecimiento preferencial en forma monodimensional (1D) sin mostrar diferencias significativas ni en su relación de aspecto ni en su tamaño de cristalita. Los sistemas híbridos CdS-rGO/x muestran diferencias importantes en su fotoactividad a pesar de presentar estructuras cristalinas similares de CdS, indicando que es un parámetro diferente al de la cristalinidad del CdS el que determina su fotoactividad. Además de las estructuras cristalinas de CdS, los espectros de absorción UV-vis de los híbridos CdS-rGO/x (Figura 6.17) mostraron la existencia de dominios cristalinos de CdS de muy pequeño tamaño con un fuerte efecto de confinamiento cuántico (QD). En trabajos anteriores [48,69,70], y en línea con las observaciones realizadas en capítulos previos de la presente tesis doctoral, se ha reportado que este tipo de nanoestructuras mejoran notablemente la fotoactividad del CdS debido a que introducen niveles energéticos adicionales en las bandas de valencia y de conducción, mejorando la transferencia de carga del CdS y restringiendo los

procesos de recombinación. La aparición de dichas estructuras QD depende, como se comentó anteriormente, de la diferente composición superficial y deslaminación de los óxidos de grafeno reducidos que alteran en diferente medida los estadios iniciales de la precipitación del CdS con la formación en paralelo de los nanocristales de CdS con un fuerte efecto de confinamiento cuántico (Figura 6.22). Teniendo en cuenta este hecho, la mejora en la producción de hidrógeno observada en el híbrido CdS-rGO/HI podría estar relacionada no sólo con la disminución de fenómenos de recombinación debido a la elevada concentración de dominios sp^2 del óxido de grafeno reducido, sino también con la presencia de nanoestructuras QD detectadas en esta muestra (Figura 6.22).

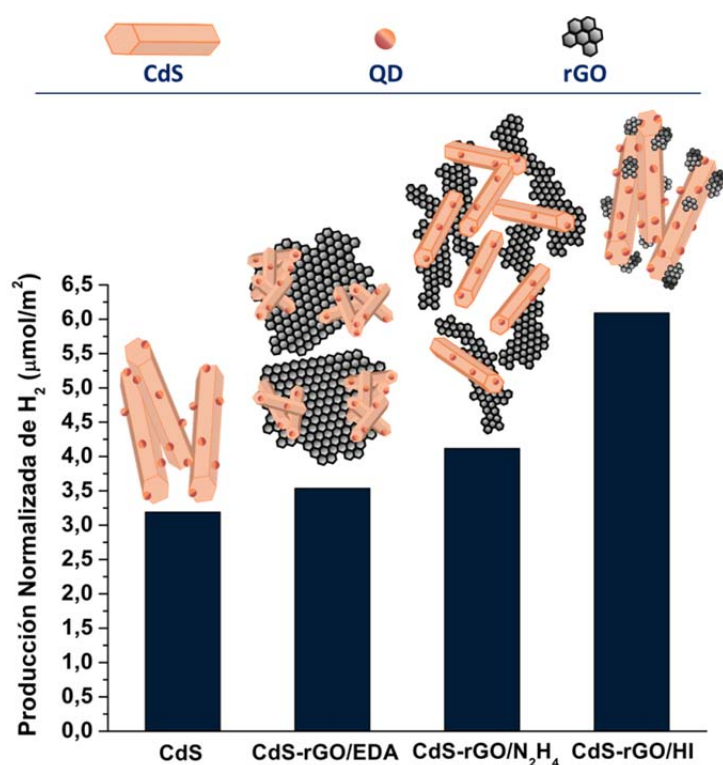


Figura 6.22. Representación esquemática de la relación estructura-actividad del fotocatalizador CdS de referencia y de los híbridos CdS-rGO/x

No obstante además de la presencia de nanoestructuras QD, no se puede descartar que existan otros factores que intervengan en la fotoactividad de los híbridos. Tal es el caso del fotocatalizador CdS de referencia y el híbrido CdS-rGO/EDA, los cuales mostraron diferencias de fotoactividad entre sí a pesar de

presentar una concentración de nanoestructuras QD similar. A este respecto, es posible que algunos electrones excitados se transfieran desde el CdS hacia el rGO en la muestra CdS-rGO/EDA, jugando un papel importante en la mejora de actividad observada en la muestra CdS-rGO/EDA respecto a la referencia CdS gracias a la reducción de la velocidad de recombinación electrón-hueco. También la cantidad de etilendiamina superficial presente en la superficie de los híbridos puede jugar un papel importante en la fotoactividad de las muestras como demuestra el hecho de que el híbrido CdS-rGO/N₂H₄ presenta mayor actividad que el CdS de referencia a pesar de contener menor densidad de nanoestructuras QD. En este sentido una menor presencia de etilendiamina sobre la superficie favorecería la adsorción de H₂O and S²⁻/SO₃²⁻ en la superficie mejorando su reacción los pares electrones y huecos generados.

6.4. Hibridación AgCdS-rGO

En este apartado se aborda el estudio de los híbridos AgCdS-rGO a través de tres variables: (i) la carga de plata (6.4.1), (ii) la carga de óxido de grafeno reducido (6.4.2) y (iii) el tipo de (6.4.3).

6.4.1. Estudio del efecto de la carga de plata en fotocatalizadores Ag-CdS

6.4.1.1. Metodología experimental

En este estudio se prepararon fotocatalizadores Ag-CdS modificando el porcentaje atómico de plata entre el 1 y 15%, tomando como referencia la carga de plata del 5% empleada en los capítulos anteriores. La preparación de esta serie de fotocatalizadores se lleva a cabo en un autoclave cargado con 100 mL de etilendiamina con acetato de cadmio y tiourea, según la relación molar Cd:S=1:2 y una proporción H₂O:Tu=2. El acetato de plata (CH₃COOAg) se incorpora en la cantidad necesaria para alcanzar el porcentaje atómico correspondiente a cada muestra (1, 5, 10 y 15 % at.). El autoclave se mantiene a 120 °C durante 12 horas, y el sólido obtenido se somete a un lavado con etanol y agua y secado a vacío a 70 °C durante 2 horas. La nomenclatura empleada en esta serie fotocatalizadores es AgCdS-X, donde X representa el porcentaje atómico de plata, tal y como se recoge en la Tabla 6.12.

Tabla 6.12. Nomenclatura empleada en la serie de fotocatalizadores correspondiente al estudio del efecto de la carga de plata en sistemas AgCdS

% at. Ag	Nomenclatura
1	AgCdS-1
5	AgCdS-5
10	AgCdS-10
15	AgCdS-15

6.4.1.2. Caracterización fisicoquímica

En este apartado se describen los resultados de caracterización más relevantes de la serie de fotocatalizadores AgCdS-X. Las técnicas aplicadas para la caracterización de las muestras han sido difracción de rayos X (Figura 6.23), análisis químico y espectroscopia UV-Vis. Debido a que los datos experimentales de los fotocatalizadores AgCdS se han discutido ampliamente en los capítulos anteriores de la presente memoria, en este apartado se presentaran los principales resultados de caracterización en forma más resumida (Tabla 6.13).

Tabla 6.13. Propiedades estructurales y ópticas de los fotocatalizadores correspondiente al estudio del efecto de la carga de plata en sistemas AgCdS

	Dp (nm)	Ag (%at.)	Band Gap (eV)	Radio QD (nm)	Área pico excitónico (u.a)
AgCdS-1	18.5	0.5	2.53	1.71	57.3
AgCdS-5	15.6	2.1	2.54	1.72	56.6
AgCdS-10	23.6	6.4	2.51	1.69	56.3
AgCdS-15	34.1	8	2.51	1.71	51.9

En la Figura 6.23 se muestran los difractogramas obtenidos para esta serie de fotocatalizadores, en los que se observa como fase principal la fase hexagonal del CdS (JCPDS: 01-077-2303). Se observa un aumento de la cristalinidad del CdS al incrementar la carga de plata, tal y como muestran los valores del tamaño de cristalita (Dp) recogidos en la Tabla 6.13. Se observan también las reflexiones asociadas a la

fase monoclínica del Ag_2S (JCPDS: 00-014-0072) y cuyos picos de difracción incrementan su intensidad al incrementar la carga de plata. La posición de los picos de difracción de la fase hexagonal del CdS se desplaza hacia mayor ángulo con el aumento de la carga de plata. Este hecho puede estar causado por una mayor inserción de iones Ag^+ en la estructura del CdS a bajas concentraciones de plata. Con el incremento de la carga de plata su inserción en la red cristalina se dificulta, produciéndose mayor segregación de especies Ag_2S .

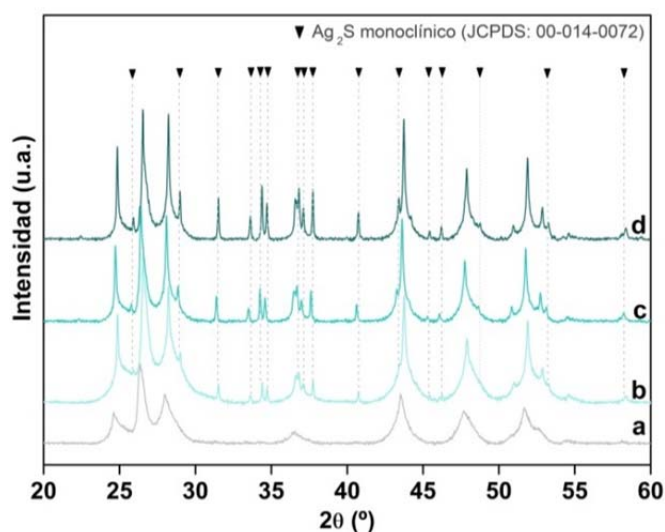


Figura 6.23. Difractogramas de rayos X de los fotocatalizadores AgCdS-X: a) AgCdS-1, b) AgCdS-5, c) AgCdS-10 y d) AgCdS-15

En la Figura 6.24 se muestra la representación de Kubelka-Munk de los espectros UV-Vis correspondiente a los fotocatalizadores AgCdS-X. El perfil de los espectros de todas las muestras AgCdS-X es similar, presentando un desplazamiento en el borde de absorción hacia mayores longitudes de onda con el incremento de la carga de plata, lo que implica una reducción del band gap (método de Tauc, Tabla 6.13). La modificación del band gap no ocurre acorde al grado de inserción de plata, sino que parece estar asociado a las diferencias de cristalinidad en la estructura del CdS observada en las muestras. En línea con lo observado en capítulos anteriores, se observa un segundo hombro de absorción en el intervalo 500-1250 nm (Figura 6.24b)) debido a la presencia de especies Ag_2S . La intensidad de dicho hombro se encuentra en consonancia con el incremento en la carga de plata y su segregación en forma de Ag_2S . En todos los casos se aprecia el pico excitónico (370 nm) asociado a estructuras

tipo *quantum dot*, y cuyo tamaño se ha calculado a través de la aplicación de la ecuación de Brus [72], sin observar diferencias significativas entre las muestras. Sin embargo, la densidad de puntos cuánticos determinada a partir de la integración del área de los picos excitónicos muestra un decrecimiento a medida que la carga de plata aumenta, lo que apunta a que la presencia de plata favorece el crecimiento cristalinidad e interfiere en la presencia de dominios cristalinos de pequeño tamaño de CdS (Tabla 6.13).

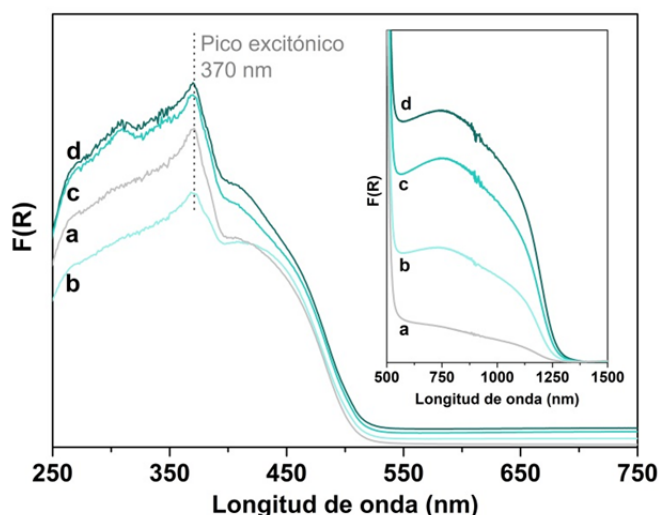


Figura 6.24. Representación de Kubelka-Munk del espectro UV-vis correspondiente al estudio del efecto de la carga de plata en sistemas AgCdS: a) 1%, b) 5%, c) 10% y d) 15%

6.4.1.3. Medidas de actividad fotocatalítica

Los resultados de actividad de las muestras AgCdS-X obtenidos en las condiciones de medida descritas en el apartado de metodología experimental se encuentran representados en la Figura 6.25. Dichos datos indican que los cambios morfológicos y estructurales derivados de la diferente concentración de Ag en las muestras producen cambios en su fotoactividad. En este sentido se observa un incremento en la capacidad de producción de H_2 y del rendimiento cuántico aparente (AQY%) con el aumento en la concentración de Ag de las muestras hasta la concentración del 10% atómico (Tabla 6.14). A partir de este valor el aumento de concentración de Ag no se traduce en un aumento adicional de la fotoactividad. Se preparó una muestra adicional con un 20% at. de plata (AgCdS-20) para medir la fotoactividad en un intervalo de concentración de Ag superior, (Figura 6.25). Se

observó una caída importante en la producción de hidrógeno para ese valor de concentración, por lo que el exceso de plata inhibía la actividad, encontrándose el óptimo de actividad para el fotocatalizador AgCdS-10.

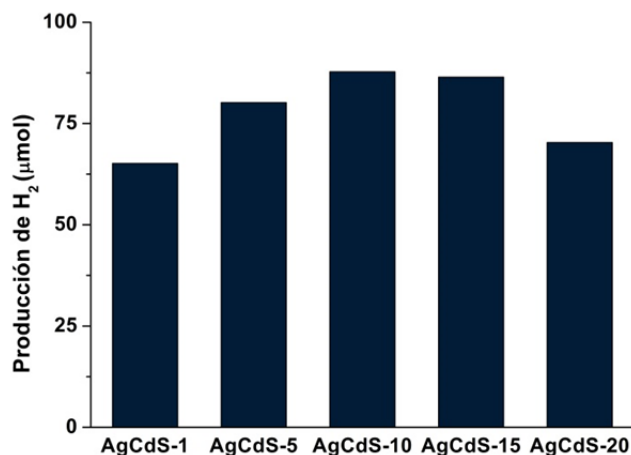


Figura 6.25. Producción de hidrógeno (μmol) de los fotocatalizadores correspondiente al estudio del efecto de la carga de plata en sistemas AgCdS (lámpara de Xe de 150W 50 mg de fotocatalizador en 150 mL de disolución acuosa de agente de sacrificio (0.05M Na_2S / 0.02M Na_2SO_3))

Tabla 6.14. Producción de hidrógeno (μmol) y rendimiento cuántico aparente (AQY%) correspondiente al estudio del efecto de la carga de plata en sistemas AgCdS

	Producción de H ₂ (μmol)	Rendimiento cuántico aparente (AQY,%)
AgCdS-1	65.1±2.2	0.14
AgCdS-5	80.2±2.7	0.18
AgCdS-10	87.8±0.99	0.19
AgCdS-15	86.5±0.41	0.19

6.4.1.4. Discusión

La Figura 6.26 representa la fotoactividad normalizada por unidad de superficie ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$) de las muestras de la serie AgCdS-X que indica que las diferencias en el área superficial de los fotocatalizadores no es el factor que justifica la diferente capacidad de producción de hidrógeno de las muestras de esta serie de fotocatalizadores.

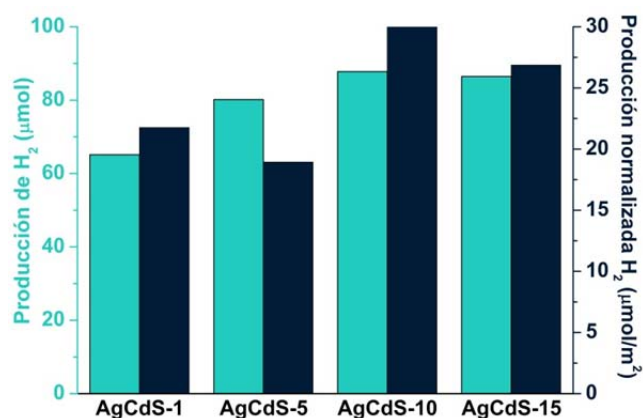


Figura 6.26. Comparación de la producción de hidrógeno en μmol y la producción normalizada por unidad de superficie para los fotocatalizadores de la serie AgCdS-X

La cristalinidad de las muestras de la serie AgCdS es otro de los factores a analizar ya que regula la eficiencia del transporte de portadores de carga desde su generación en el seno del fotocatalizador hasta su superficie. En la Figura 6.27 se compara la fotoactividad de las muestras frente a su tamaño de cristalita. No se observa paralelismo entre la actividad intrínseca de las muestras y su cristalinidad, lo cual indica que existen factores adicionales a la cristalinidad en la justificación de las diferencias de actividad en las muestras con diferente carga de Ag.

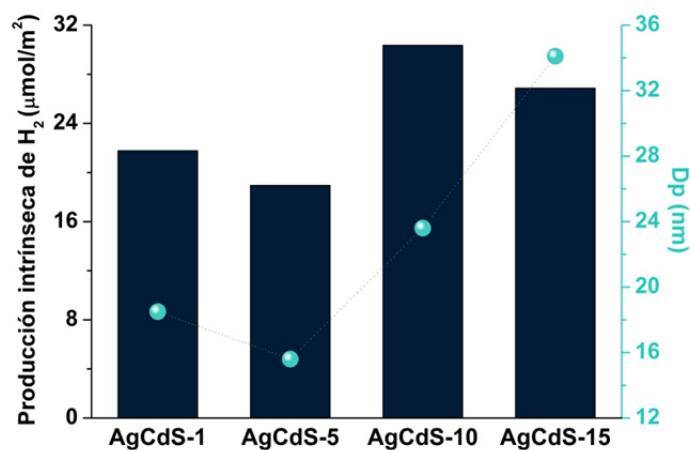


Figura 6.27. Relación entre la fotoactividad intrínseca ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$) y el tamaño de cristalita correspondiente al estudio del efecto de la carga de plata en sistemas AgCdS

El ancho de banda prohibida es otro de los factores a analizar ya que su variación regula la capacidad de absorción del fotocatalizador en el espectro visible. La comparación de la fotoactividad con el parámetro ancho de banda prohibida (Figura

6.28) señala cierta mejora de actividad en aquellas muestras cuyo band gap es más estrecho. Sin embargo no hay linealidad en el cambio lo que significa que el band gap es un parámetro necesario para la mejora de fotoactividad pero no el único.

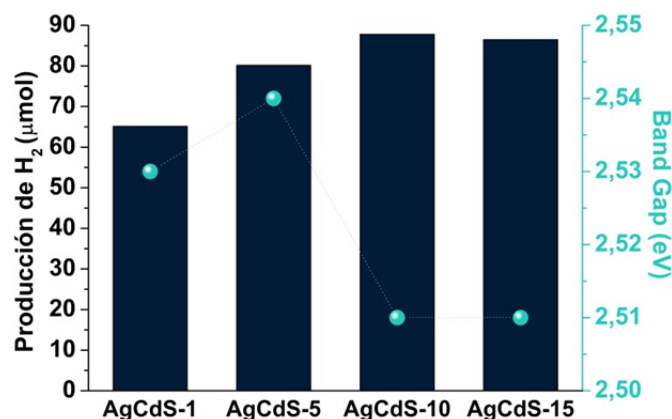


Figura 6.28. Relación entre producción de hidrógeno (μmol) y band gap correspondiente al estudio del efecto de la carga de plata en sistemas AgCdS

En el análisis de las causas de los cambios de la fotoactividad de las muestras no se puede olvidar la presencia de sulfuro de plata segregado que como se ha indicado en capítulos anteriores juegan un papel importante en la mejora de la fotoactividad de sistemas basados en CdS. En la Figura 6.29 se representa la relación entre la actividad y el porcentaje atómico de plata expuesto en superficie calculado mediante TXRF. Se observa un incremento lineal de la actividad con la cantidad segregada de Ag₂S en las muestras. Sin embargo para la muestra de mayor concentración de Ag el aumento en la cantidad de Ag₂S no implica aumento en la fotoactividad, probablemente debido a que el exceso de sulfuro de plata segregado limita la exposición superficial del CdS y su capacidad de absorción de luz (Figura 6.29). En línea con esta argumentación aparece la muestra con una carga de 20% de plata que presentó una caída considerable de la capacidad de producción de hidrógeno, lo cual corrobora que el exceso de plata expuesto en superficie puede bloquear el CdS al limitar su exposición a la irradiación.

La última variable a tener en cuenta es la presencia de dominios cristalinos de pequeño tamaño con un fuerte efecto de confinamiento cuántico (picos excitónicos observados por UV-vis) que, como se ha visto en capítulos anteriores actúan como promotores de actividad. En la Figura 6.29 se compara la actividad con la concentración de *quantum dots* en las muestras (a través de la integración del pico

excitónico). De los datos de la figura parece evidente el efecto sinérgico entre la exposición de plata en superficie y las estructuras QD, pues ambos factores intervienen en la gestión de los electrones y huecos. De este modo, la muestra AgCdS-10 es la más activa de la serie debido no sólo a su elevada cristalinidad y estrecho band gap ($D_p=23.6$ nm, $BG=2.51$ eV) sino al óptimo que existe entre especies de plata expuestas en superficie y densidad de *quantum dots*.

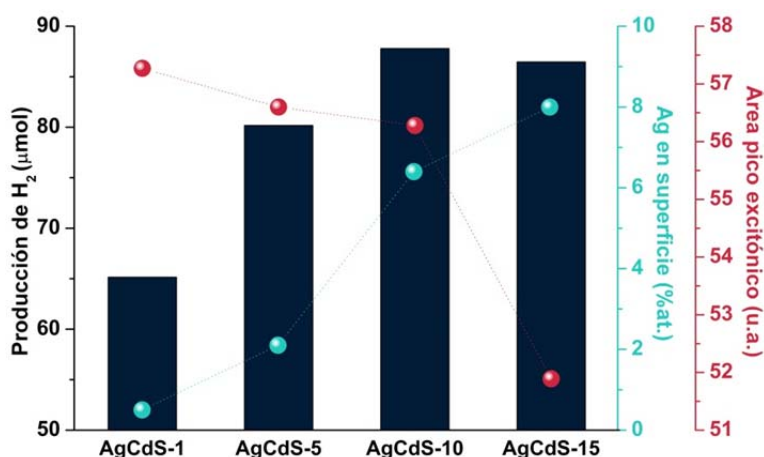


Figura 6.29. Relación entre la fotoactividad de las muestras AgCdS-X respecto a las especies de plata expuestas en superficie (azul) y la densidad de estructuras QD (rojo)

6.4.2. Estudio del efecto de la concentración de rGO en la estructura y fotoactividad de los sistemas híbridos AgCdS/rGO-HI

6.4.2.1. Metodología experimental

En base a los resultados de actividad de los sistemas híbridos CdS-rGO descritos en el apartado 6.3, se seleccionó el óxido de grafeno reducido con ácido yodhídrico (rGO-HI) para su empleo en la hibridación con los fotocatalizadores AgCdS (con una carga optimizada de plata del 10% atómico). La reducción del óxido de grafeno (Graphenea, Lote C820/GOB082/D) con ácido yodhídrico se realizó de acuerdo a la metodología descrita en el apartado 6.2.1 anterior. La preparación de los híbridos AgCdS/rGO-HI se llevó a cabo mediante síntesis solvotérmica (apartado 6.4.1.1) usando diferentes porcentajes en peso del óxido de grafeno reducido (0.5, 1 y 1.5

%p/p). La nomenclatura aplicada a esta serie de fotocatalizadores se indica en la Tabla 6.15.

Tabla 6.15. Nomenclatura empleada en la serie de fotocatalizadores para el estudio de la carga de óxido de grafeno reducido (rGO-HI)

rGO-HI (% p/p)	Nomenclatura
0	AgCdS
0.5	AgCdS/rGO-0.5
1	AgCdS/rGO-1
1.5	AgCdS/rGO-1.5

6.4.2.2. Caracterización fisicoquímica

6.4.2.2.1. Análisis químico y textural

Los porcentajes atómicos de Cd, S y Ag de la muestra de referencia sin hibridar AgCdS y los sistemas híbridos AgCdS/rGO-HI-X se obtuvieron mediante análisis TXRF (Tabla 6.16). La exposición superficial de cadmio aumenta ligeramente en las muestras híbridas respecto a la muestra de referencia mientras que la concentración superficial de azufre apenas se modifica, a excepción de la muestra AgCdS/rGO-HI-1 en la que se produce una disminución. La exposición de plata en superficie se reduce en todos los casos respecto a la muestra AgCdS sin hibridar, mostrando el menor porcentaje atómico de Ag la muestra híbrida preparada con mayor carga de óxido de grafeno reducido (AgCdS/rGO-HI-1.5)

Tabla 6.16. Composición superficial (% at., análisis TXRF), área superficial específica (adsorción de N₂) y diámetro de poro del fotocatalizador AgCdS de referencia sin hibridar y de los híbridos AgCdS/rGO-HI-X

	TXRF (% at.)			B.E.T. (m ² /g)	Diámetro de poro (nm)
	Cd	S	Ag		
AgCdS	44.4	49.2	6.4	57.8	40.6
AgCdS/rGO-0.5	45.1	49.6	5.3	50.7	40.6
AgCdS/rGO-1	47.1	47.4	5.4	58.9	38.5
AgCdS/rGO-1.5	45.4	49.7	4.9	57.2	39.4

El análisis textural de las muestras (área específica B.E.T. y el diámetro medio de poro, Tabla 6.16) se determinó a partir de las isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno (Figura 6.30 a).

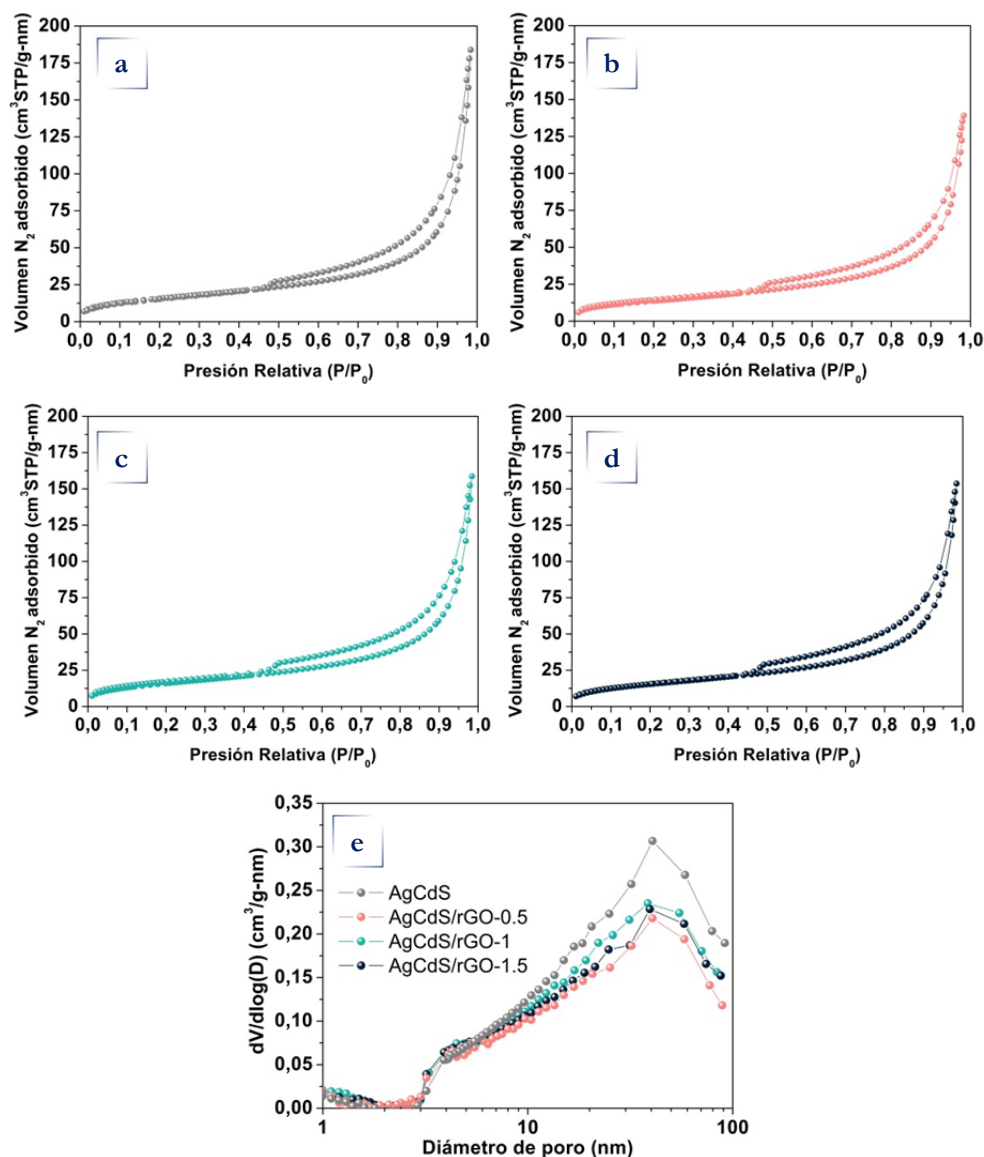


Figura 6.30. Isothermas de adsorción/desorción de N_2 de la muestra de referencia $AgCdS$ y los sistemas híbridos $AgCdS/rGO-HI-0.5$ (a-d) y comparativa del diámetro de poro (e)

En todos los casos el perfil de las isothermas de adsorción/desorción (Figura 6.30a) se puede clasificar como tipo IV, típico de materiales mesoporosos con ciclo de histéresis H3, correspondiente a la presencia de poros de tipo laminar en el intervalo

de los mesoporos (en torno a 40 nm, Figura 6.30b). Las isoterms de adsorción indican que la incorporación de cantidades variables de rGO no parece producir modificaciones de importancia en las propiedades texturales del fotocatalizador de referencia sin hibridar, salvo un ligero descenso en el área B.E.T en la muestra con menor carga de óxido de grafeno reducido (AgCdS/rGO-HI-0.5, 50.7 m²/g).

6.4.2.2.2. Estructura y morfología

En la Figura 6.31 se presenta la diferente morfología de las partículas de los fotocatalizadores híbridos AgCdS/rGO-HI-X y de la referencia AgCdS sin hibridar determinada a partir de las imágenes obtenidas mediante microscopía SEM. Se observan diferencias morfológicas entre las partículas de la muestra de referencia AgCdS, compuesta mayoritariamente por estructuras de tipo filamentosas (Figura 6.31 a y b) y las partículas de los híbridos AgCdS/rGO-HI-X, en las que se identifican partículas de óxido de grafeno reducido (rGO/HI) en forma laminar sobre las que se depositan nanobarras (Figura 6.31c-h). La longitud de las nanobarras en los híbridos tiende a aumentar con el aumento del porcentaje de rGO en el híbrido.

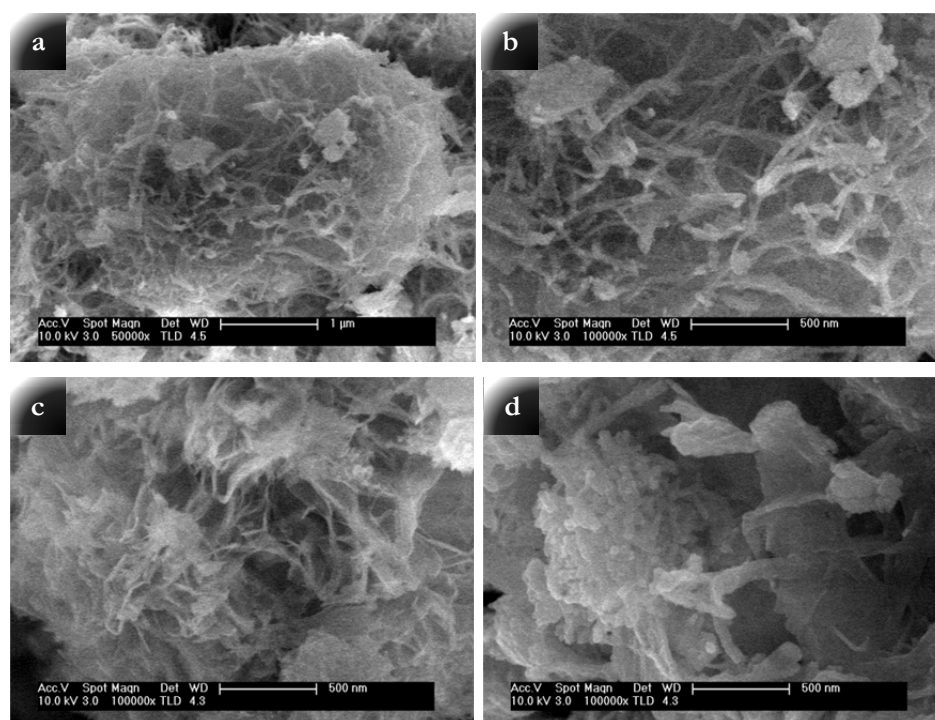


Figura 6.31. Imágenes FE-SEM del fotocatalizadores AgCdS de referencia sin hibridar (a, b) y de los híbridos AgCdS/rGO-HI-0.5 (c, d) AgCdS/rGO-HI-1 (e, f) y AgCdS/rGO-HI-1.5 (g, h)

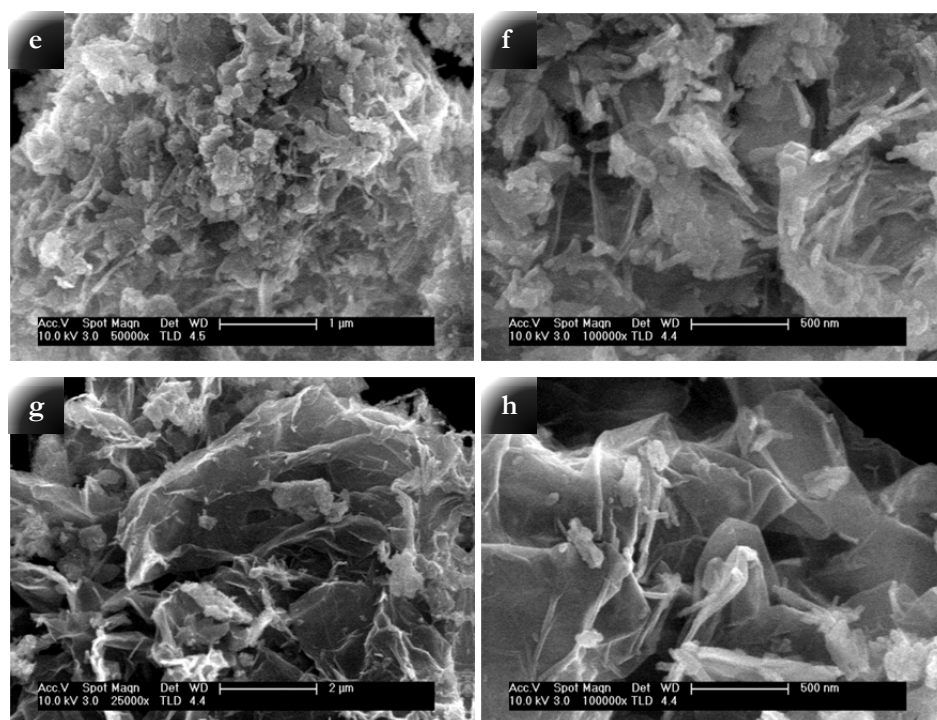


Figura 6.31. (Cont.). Imágenes FE-SEM del fotocatalizadores AgCdS de referencia sin hibridar (a, b) y de los híbridos AgCdS/rGO-HI-0.5 (c, d) AgCdS/rGO-HI-1 (e, f) y AgCdS/rGO-HI-1.5 (g, h)

En la Figura 6.32 se presentan los perfiles de difracción de rayos X correspondientes a la muestra de referencia AgCdS y a los sistemas híbridos AgCdS/rGO-HI-X. En todos los casos se observan las reflexiones principales de la fase hexagonal del CdS (JCPDS: 01-077-2306) y de la fase monoclinica del Ag₂S (JCPDS: 00-014-0072). La posición de los picos de difracción de la fase hexagonal de CdS se encuentra desplazada hacia menor ángulo en la muestra de referencia respecto a los sistemas híbridos, lo que es indicativo de que se produce mayor inserción de plata en la muestra sin hibridar. En las muestras híbridas aparece adicionalmente una reflexión en 31.8° correspondiente a especies cristalinas de plata metálica en fase cúbica (JCPDS: 00-004-0783).

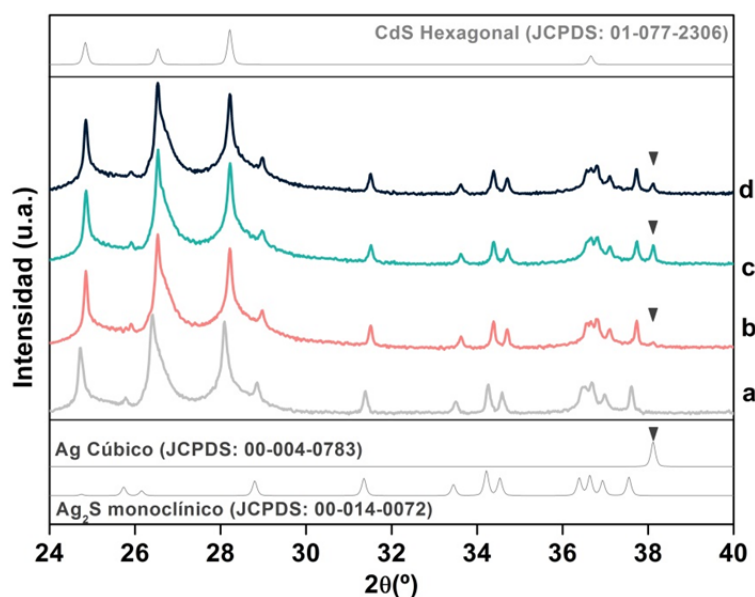


Figura 6.32. Difractogramas de rayos X del fotocatalizador AgCdS referencia (a) y de los híbridos AgCdS/rGO-HI-0.5 (b), AgCdS/rGO-HI-1 (c) y AgCdS/rGO-HI-1.5 (d)

En la Tabla 6.17 se presenta el tamaño de cristalita de las estructuras de CdS de las muestras hibridadas y la referencia sin hibridar calculadas a partir de la ecuación de Debye-Scherrer. Se observa que la hibridación con el óxido de grafeno reducido produce una disminución en el tamaño de cristalita del CdS respecto a la muestra AgCdS sin hibridar (23.6 nm). En las muestras híbridas el tamaño de cristalita del CdS aumenta con la carga de grafeno, lo que indica que la presencia de rGO-HI ejerce influencia sobre el crecimiento cristalino de las estructuras de CdS. La orientación preferencial para todas las muestras de la serie se ha calculado a partir de la relación de intensidades I_{101}/I_{002} (Tabla 6.17). En la muestra sin hibridar el crecimiento preferencial se produce a lo largo del plano 002, mostrando una relación de intensidades cercana a la unidad que indica elevada cristalinidad a lo largo del plano 101. En los híbridos la relación de intensidades disminuye ligeramente respecto a la muestra sin hibridar, lo cual apunta al menor grado de cristalinidad a lo largo del plano 101; sin embargo el aumento de la carga de grafeno en los híbridos produce un aumento en la cristalinidad en esa dirección, en línea con el aumento del tamaño de cristalita.

Tabla 6.17. *Tamaño de cristalita e intensidades relativas del CdS en el fotocatalizador AgCdS sin hibridar y en los sistemas híbridos AgCdS/rGO-HI-X*

	Dp (nm)	I ₁₀₁ /I ₀₀₂
AgCdS	23.6	0.93
AgCdS/rGO-0.5	18.2	0.87
AgCdS/rGO-1	20.4	0.88
AgCdS/rGO-1.5	22.1	0.90

6.4.2.2.3. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

La composición superficial y estado químico de los elementos presentes en los sistemas híbridos AgCdS/rGO-x se determinó a partir de los espectros XPS de los niveles Cd 3d, S 2p, Ag 3d y C 1s cuyas energías de ligadura se recogen en la Tabla 6.18.

Tabla 6.18. *Energías de ligadura XPS de los niveles Cd 3d, S 2p, Ag 3d y C 1s de los sistemas híbridos AgCdS/rGO-x*

	Cd 3d _{5/2}	S 2p	Ag 3d _{5/2}	C 1s
AgCdS/rGO-0.5	404.6	161.1	366.9 (81.1) 367.9 (18.9)	282.9 (7) 285.6 (93)
AgCdS/rGO-1	404.6	161.1	366.9 (83.8) 367.9 (16.2)	282.8 (10.7) 285.2 (83.4) 288.8 (5.9)
AgCdS/rGO-1.5	404.6	161.1	366.9 (87.1) 367.9 (12.9)	282.9 (34.5) 285.1 (44.7) 286.5 (20.8)

En paréntesis porcentaje relativo en la señal

Las energías de ligadura correspondientes a las regiones Cd 3d y S 2p (404.6 y 161.2 eV, respectivamente) se corresponden con la presencia de especies Cd²⁺ y S²⁻ en un entorno de CdS [50,51]. Los espectros obtenidos en la región Ag 3d (Figura 6.33) mostraron en todos los casos dos contribuciones, 366.9 eV y 367.9 eV. La componente mayoritaria en todos ellos (366.9 eV) se asocia a la presencia de especies de plata en estado de oxidación +1, en concordancia con la presencia de Ag₂S,

mientras que la componente localizada en 367.9 eV se adscribe a la presencia de plata metálica.

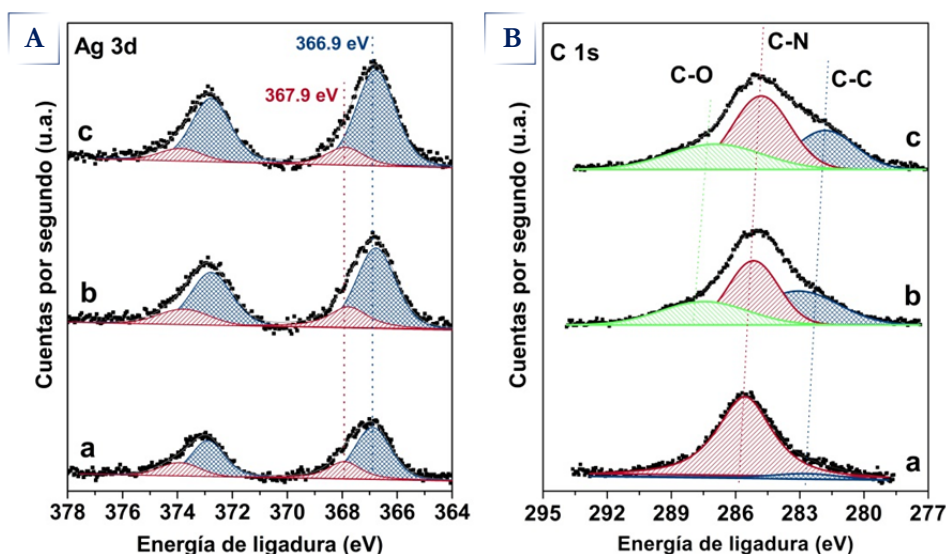


Figura 6.33. Espectros XPS de las regiones Ag 3d (A) y C 1s (B) de los fotocatalizadores AgCdS/rGO-0.5 (a), AgCdS/rGO-1 (b) y AgCdS/rGO-1.5 (c)

La región C 1s (Figura 6.33B) observada en los híbridos mostró varias componentes (Tabla 6.18), indicativo de la presencia de especies C-C, C-N y C-O. La muestra AgCdS/rGO-0.5 presenta una componente mayoritaria localizada en 285.6 eV atribuida al enlace C-N asociado al tratamiento solvotérmico con etilendiamina. En esta muestra apenas existe contribución de grupos oxigenados, a diferencia de las muestras AgCdS/rGO-1 y AgCdS/rGO-1.5 en las que además de la componente debida al enlace C-N (285.2 y 285.1 eV, respectivamente) se aprecia un incremento en la contribución de grupos oxigenados C-O (288.8 eV y 286. eV) ligadas a la incorporación de grafeno. Las pequeñas diferencias observadas en las energías de ligadura de la región C 1s entre los híbridos pueden estar asociadas a la interacción carbono-grupos oxigenados, que modifica el entorno electrónico del carbono.

A través de la integración de las áreas de los diferentes niveles en los espectros XPS y aplicando los factores de sensibilidad correspondientes, se calcularon los porcentajes atómicos de cada elemento (Tabla 6.19). En todos los casos se observa mayor exposición superficial de cadmio en superficie respecto al azufre. La concentración de plata en superficie también varía en función de las carga de grafeno incorporada siendo el híbrido AgCdS/rGO-0.5 la muestra con menor concentración

total de plata en superficie. Al aplicar los porcentajes relativos de la señal XPS obtenida, se aprecia que el porcentaje relativo del estado químico de las especies de Ag (Ag^0/Ag^+) también varía en función de la carga de grafeno, de tal modo que a medida que aumenta la carga de rGO la proporción relativa de especies Ag^0 aumenta respecto a Ag^+ . Este hecho indica que existe relación entre la presencia de grafeno y la reducción de Ag^+ hacia Ag^0 . El cálculo de la concentración superficial de carbono también mostró diferencias entre las muestras, siendo el híbrido AgCdS/rGO-0.5 el que mostró mayor exposición superficial de carbono.

Tabla 6.19. Porcentajes atómicos de Cd, S, Ag y C y porcentaje relativo del par Ag^0/Ag^+ en los sistemas híbridos AgCdS/rGO-x

	% Cd	%S	%Ag total	% Ag^0/Ag^+	%C
AgCdS/rGO-0.5	32.3	25.7	0.66	0.23	41.3
AgCdS/rGO-1	35.6	33.5	0.78	0.2	30.1
AgCdS/rGO-1.5	35.1	32.3	0.76	0.15	31.8

6.4.2.2.4. Espectroscopia UV-Vis

En la Figura 6.34 se representa la función de Kubelka-Munk de los espectros UV-vis en el intervalo de 250-750 nm (Figura 6.34a) y 500-1500 nm (Figura 6.34b) para la muestra de referencia sin hibridar y los sistemas híbridos AgCdS/rGO-HI-X .

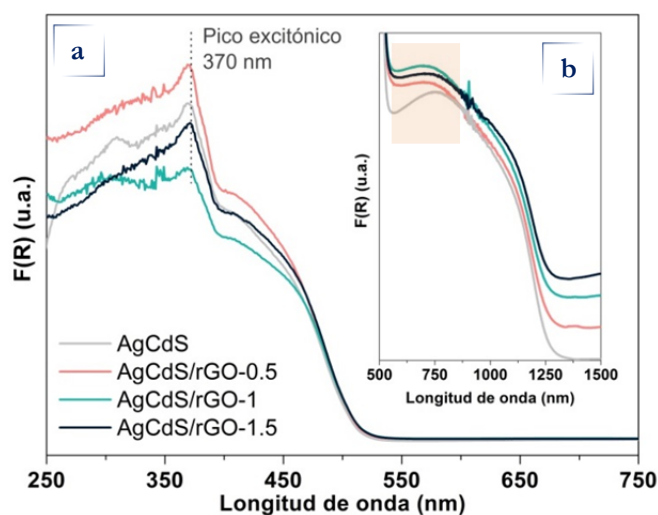


Figura 6.34. Representación Kubelka-Munk del espectro UV-vis de los híbridos AgCdS/rGO-HI-X y del fotocatalizador AgCdS de referencia sin hibridar en los intervalos de 250-750 nm (a) y 500-1500 nm (b)

Todas las muestras presentan el borde de absorción en el intervalo comprendido entre 400 y 500 nm atribuible a la absorción del CdS, y un segundo borde de absorción de menor intensidad en el intervalo entre 500 y 1250 nm asociado a la absorción de las partículas de Ag₂S segregadas. En las muestras híbridas AgCdS/rGO-HI-X se observa también la aparición de una meseta de absorción en la región comprendida entre 500-700 nm (región recuadrada en la Figura 6.34b) asociada al efecto plasmónico (SPR) [71] de nanopartículas metálicas de plata (ya observadas en los análisis XRD, Figura 6.32 y XPS Tabla 6.19). El perfil de los espectros de absorción es similar en todos los casos, sin embargo se observa una ligera modificación del band gap, cuyos valores (recogidos en la Tabla 6.20 y calculados a partir del gráfico del Tauc) muestran una leve disminución del band gap en las muestras AgCdS/rGO-HI-1 y AgCdS/rGO-HI-1.5 respecto a la muestra sin hibridar. Sin embargo en el caso de la muestra con menor contenido en grafeno reducido AgCdS/rGO-HI-0.5 se produce un pequeño aumento. Estas variaciones en el ancho de banda prohibida pueden atribuirse a efectos producidos por variaciones en el tamaño de las partículas [54]. En relación a este factor, en todas las muestras se detecta la presencia de QD a través de los picos excitónicos observados en el gráfico de Kubelka-Munk (Figura 6.34). Mediante la integración de dichos picos se ha estimado la concentración de puntos cuánticos en cada una de las muestras (Tabla 6.20), así como el radio de los QD (Tabla 6.20) aplicando la ecuación de Brus [72].

Tabla 6.20. Valores de band gap calculados a partir de los gráficos de Tauc, radio de los quantum dots y área de pico excitónico de la muestra de referencia AgCdS y de los híbridos AgCdS/rGO-HI-X

	BG (eV)	Radio QD (nm)	Área pico excitónico (u.a.)
AgCdS	2.51	1.69	56.3
AgCdS/rGO-0.5	2.52	1.70	79.2
AgCdS/rGO-1	2.50	1.67	36.0
AgCdS/rGO-1.5	2.50	1.68	56.1

6.4.2.2.5. Fotoluminiscencia

En la Figura 6.35 se representan los espectros de fotoluminiscencia obtenidos al aplicar una longitud de onda de excitación de 375 nm sobre los fotocatalizadores en polvo. El perfil y la posición de las bandas de emisión en los híbridos AgCdS/rGO-X no se modifican respecto a la muestra de referencia AgCdS sin hibridar. Sin embargo sí se aprecian diferencias en la intensidad de los espectros, que evolucionan según la secuencia: AgCdS/rGO-0.5 > AgCdS/rGO-1.5 > AgCdS/rGO-1. Esta variación en la intensidad PL se debe a modificaciones en los factores que determinan los fenómenos de recombinación electrón-hueco.

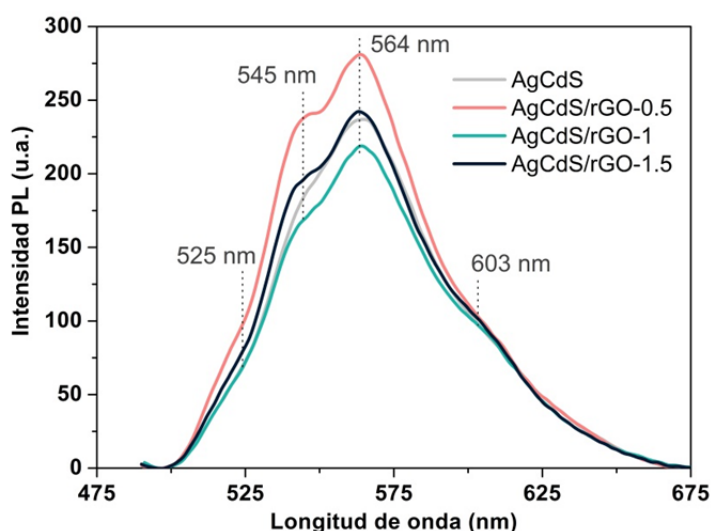


Figura 6.35. Espectros de fotoluminiscencia del fotocatalizador de referencia AgCdS y los híbridos AgCdS/rGO-X

Los *quantum dots* detectados a través de los picos excitónicos en el análisis UV-Vis (Figura 6.34) se reflejan en los espectros PL a través de la banda de emisión que aparece a 525 nm, que solapa con la emisión debida a las transiciones electrónicas entre la banda de valencia y de conducción (545 nm) [73]. La banda más intensa en todos los casos aparece a 564 nm y es la correspondiente a los defectos estructurales ligados a la presencia de vacantes de cadmio [74]. Los espectros PL muestran también un pequeño hombro de menor intensidad a 603 nm que se atribuye a la presencia de vacantes de azufre, probablemente generadas al reducirse la especie Ag^+ a Ag^0 durante la síntesis solvotérmica, tal y como mostró el análisis XRD (Figura 6.32). La variación

de la intensidad entre los espectros denota diferencias en los procesos de recombinación que se encuentran ligados a la coexistencia de especies de Ag y óxido de grafeno reducido en la superficie de los híbridos. Tal y como se argumentó en capítulos anteriores la plata actúa como sofocante de luminiscencia, por lo que en línea con los resultados obtenidos por XPS, una mayor exposición de Ag^+ en forma de Ag_2S en superficie minimiza los procesos de recombinación de cargas al promover la separación de electrones y huecos en la interfase CdS/ Ag_2S (Tabla 6.19). Además, al igual que en el caso de los híbridos CdS/rGO (apartado 6.3.2.5.) la presencia de carbono en superficie también interviene en los mecanismos de recombinación de los portadores de carga. En este caso, el incremento en la exposición superficial de carbono (determinado por XPS) se encuentra en línea con el aumento de la intensidad PL, pudiendo adscribirse a la influencia de los dominios sp^2 y sp^3 expuestos en superficie. Por tanto, de estos resultados se deduce que la proporción relativa de especies Ag^+ y carbono superficial influye en la intensidad PL.

6.4.2.2.6. Medidas de actividad fotocatalítica

La capacidad de producción de hidrógeno de los fotocatalizadores de esta serie se presenta en la Figura 6.36. Se observa que la producción de hidrógeno y el rendimiento cuántico aparente en los híbridos AgCdS/rGO-X es inferior (entre 50 y 53 μmol , Tabla 6.21) a la que presenta el catalizador de referencia sin hibridar (87.8 μmol , Tabla 6.21). En los sistemas híbridos la modificación en la carga de óxido de grafeno reducido no produce diferencias significativas de fotoactividad.

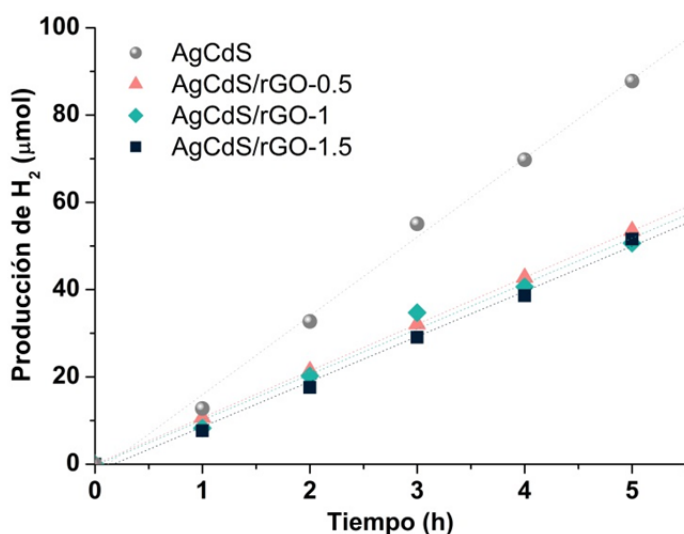


Figura 6.36. Evolución con el tiempo de la producción de hidrógeno sobre el fotocatalizador de referencia AgCdS y los sistemas híbridos AgCdS/rGO-X (lámpara de Xe de 150W 50 mg de fotocatalizador en 150 mL de disolución acuosa (0.05M Na₂S/ 0.02M Na₂SO₃))

Tabla 6.21. Producción de hidrógeno (μmol), valores de actividad relativa (%) y rendimiento cuántico aparente (AQY, %) de la muestra de referencia AgCdS sin hibridar y los híbridos AgCdS/rGO-X

	Producción de hidrógeno (μmol)	Actividad relativa (%)	Rendimiento cuántico aparente (AQY, %)
AgCdS	87.8±0.99	100	0.19
AgCdS/rGO-0.5	53.5±2.0	39	0.12
AgCdS/rGO-1	50.6±0.55	42.3	0.11
AgCdS/rGO-1.5	51.6±3.5	41.3	0.11

6.4.2.3. Discusión

La caracterización fisicoquímica sobre los fotocatalizadores híbridos AgCdS/rGO-X ha mostrado diferencias morfológicas, estructurales y ópticas respecto a la referencia AgCdS sin hibridar.

Como ya se ha descrito en capítulos anteriores, el área específica del material es un parámetro importante dado que determina la exposición del material a la irradiación. En la Figura 6.37 se representa la producción de hidrógeno (μmol) frente a

la fotoactividad normalizada por unidad de superficie ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$). Las diferencias observadas en los valores de fotoactividad normalizada indican que la actividad de las muestras depende de las características intrínsecas de los sistemas híbridos AgCdS/rGO-X derivadas de los cambios en la cristalinidad, densidad de *quantum dots* y/o contenido y estado superficial de las especies de plata.

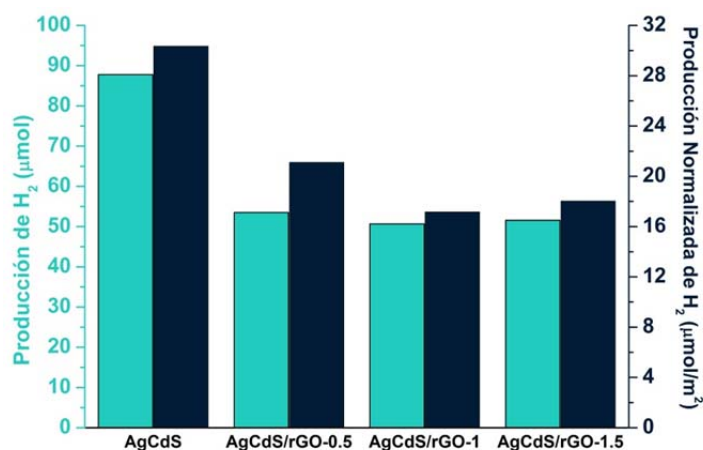


Figura 6.37. Producción de hidrógeno (μmol) y valores de producción normalizada por unidad de superficie ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$) de la muestra AgCdS sin hibridar y los híbridos AgCdS/rGO-X.

Otro de los parámetros que determina la capacidad de absorción de luz de los fotocatalizadores es su band gap, ya que esta variable limita la energía del flujo fotónico que puede ser absorbido por el material de tal modo que anchos de banda estrechos permiten aprovechar un mayor intervalo de fotones del espectro solar. En la Figura 6.38 se muestra la relación entre el band gap y los valores de fotoactividad de los híbridos y la muestra de referencia sin hibridar. No se observa relación entre ambos parámetros indicando que la capacidad de absorción de luz de los híbridos no es el factor principal que justifica las diferencias en fotoactividad.

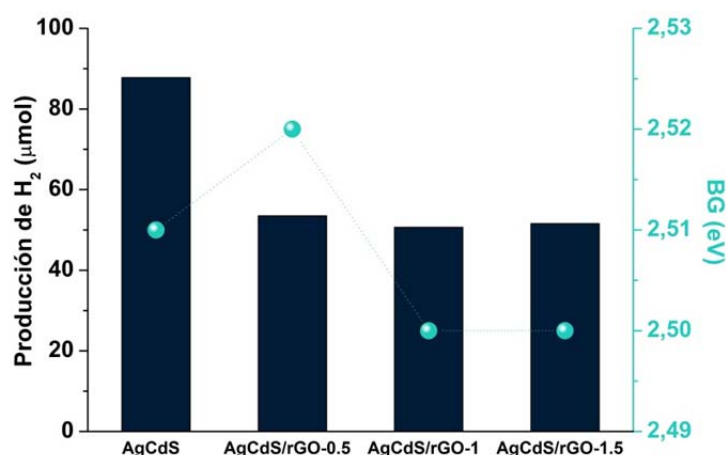


Figura 6.38. Relación entre la fotoactividad de la muestra *AgCdS* sin hibridar y los híbridos *AgCdS/rGO-X* respecto al band gap

La nanocrystalinidad de los fotocatalizadores determina la separación y gestión de los portadores de carga tras la generación de los pares electrón-hueco. En la Figura 6.39 se comparan los valores de actividad intrínseca ($\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$) con el tamaño de cristalita de la fase CdS determinada mediante XRD. Tampoco en este caso se encuentra una relación directa entre cristalinidad y actividad fotocatalítica en los híbridos aunque se observa mejor actividad en la muestra sin hibridar que presenta también mayor cristalinidad.

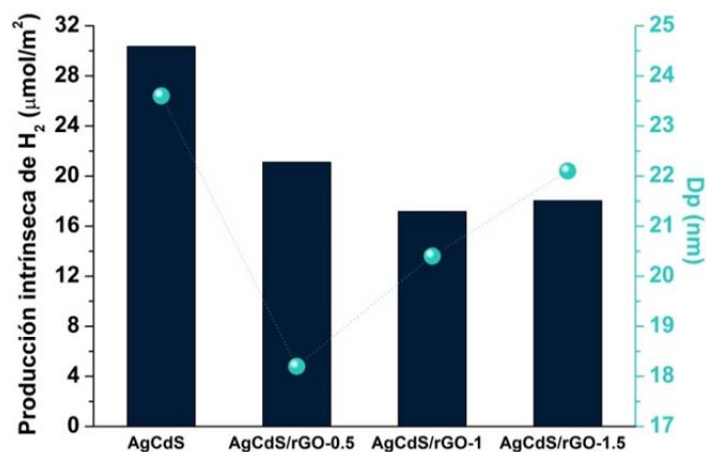


Figura 6.39. Relación entre la fotoactividad intrínseca ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$) y el tamaño de cristalita del fotocatalizador de referencia *AgCdS* y los sistemas híbridos *AgCdS/rGO-X*

Como se ha comentado en anteriores capítulos de la memoria, la heterounión CdS/Ag₂S es muy efectiva dado que promueve una buena separación de electrones y huecos. Sin embargo en los sistemas híbridos la incorporación de grafeno se encuentra ligada a la reducción parcial de Ag⁺ hacia Ag⁰, confirmado por los efectos plasmónicos detectados por UV-Vis, el análisis superficial por XPS y difracción de rayos X. La formación de esta especie modifica el flujo electrónico en la interfase entre el CdS/Ag₂S, reduciendo su eficacia. Por ello el porcentaje de carbono en superficie es un factor que ha de analizarse en paralelo a la presencia de Ag⁰ dado que ambas especies intervienen en la gestión de las cargas fotogeneradas. En la Figura 6.40 se compara la fotoactividad de los sistemas híbridos AgCdS/rGO-X frente a los porcentajes atómicos de carbono y Ag⁰ en superficie calculados por XPS.

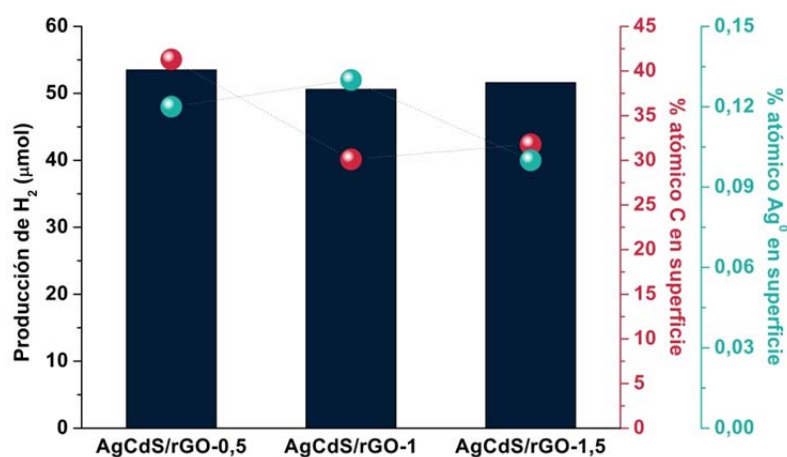


Figura 6.40. Relación entre la producción de hidrógeno (μmol) y los porcentajes atómicos superficiales de carbono y plata metálica calculados mediante XPS

En la Figura 6.40 se puede observar cómo la concentración de Ag⁰ en superficie en las muestras AgCdS/rGO-0.5 y AgCdS/rGO-1 es similar y sin embargo existe cierta diferencia en la fotoactividad, un hecho que puede justificarse atendiendo a la mayor exposición de carbono en superficie en la muestra híbrida AgCdS/rGO-0.5. De igual modo, la muestra AgCdS/rGO-1.5 presenta la menor concentración de plata metálica, sin embargo su actividad se ve limitada debido a que posee menos carbono expuesto en superficie. Estos resultados indican que el efecto negativo que ejerce la plata metálica sobre la heterounión CdS/Ag₂S puede compensarse con una mayor exposición de carbono en superficie, tal y como se dedujo de los espectros PL

(apartado 6.4.2.2.5.) donde se determinó el efecto cooperativo entre especies Ag^+ y carbono expuesto en superficie.

En base a los resultados obtenidos, se puede inferir que la caída de actividad de los sistemas híbridos AgCdS/rGO-X está ligada a la formación de especies Ag^0 sobre la superficie del fotocatalizador. Dado que en la muestra de referencia AgCdS no se observó la fase metálica de plata, se plantea la hipótesis de que el tratamiento solvotérmico empleado en la preparación de las muestras AgCdS/rGO-X modifica las propiedades del fotocatalizador AgCdS .

Es probable que en este proceso, las especies Ag^+ se vean afectadas por la presencia de rGO produciéndose su reducción a plata metálica. Para confirmar la modificación de las propiedades del AgCdS durante la síntesis solvotérmica en presencia de rGO , se comparó este método con un método de preparación por mezcla física que evita la modificación del fotocatalizador base AgCdS durante la síntesis solvotérmica. Para ello se preparó una nueva muestra de híbrido mediante la mezcla física entre la muestra AgCdS ($\text{Ag}=10\%$ at.) y el óxido de grafeno reducido rGO-HI (0.5% en peso). Para esta nueva muestra se llevó a cabo en primer lugar la síntesis solvotérmica del fotocatalizador AgCdS , aplicando la metodología descrita en el apartado 6.4.1.1. Tras la síntesis a $120\text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 horas, se dejó enfriar el autoclave hasta temperatura ambiente, y se retiró la etilendiamina sobrenadante con una pipeta. Sobre el catalizador húmedo se incorporó el óxido de grafeno reducido (rGO-HI) y a continuación se procedió al lavado de la muestra con agua y etanol mediante centrifugación, para favorecer un mayor contacto entre AgCdS y rGO . Finalmente, se secó la muestra a vacío durante 2 horas a la temperatura de $70\text{ }^\circ\text{C}$ para obtener el fotocatalizador seco. La muestra preparada mediante mezcla física se denomina 0.5-M.

La caracterización fisicoquímica aplicada a la muestra 0.5-M se basó en el análisis por difracción de rayos X, espectroscopia UV-Vis y análisis superficial por XPS, y cuyos resultados no se incluyen en la memoria de tesis por motivos de extensión. No obstante todos los resultados de caracterización indicaron que la preparación de la muestra 0.5-M mediante mezcla física no produjo la formación de la fase metálica de plata observada cuando el híbrido se preparó mediante síntesis solvotérmica.

En la Figura 6.41 representa la comparativa de la producción de hidrógeno (μmol) de los híbridos preparados mediante metodología solvotérmica (0.5-S) y mezcla física (0.5-MF) respecto al fotocatalizador AgCdS sin hibridar. Se observa que la muestra preparada mediante la metodología de mezcla física (0.5-MF) muestra un incremento de actividad del 22% respecto a su análoga solvotérmica 0.5-S lo que corrobora que parte de la pérdida de actividad observada respecto a la muestra sin hibridar está relacionada con la metodología de síntesis solvotérmica en presencia de rGO que produce la reducción parcial de las especies activas de Ag_2S (en heterounión con el CdS) hacia Ag^0 .

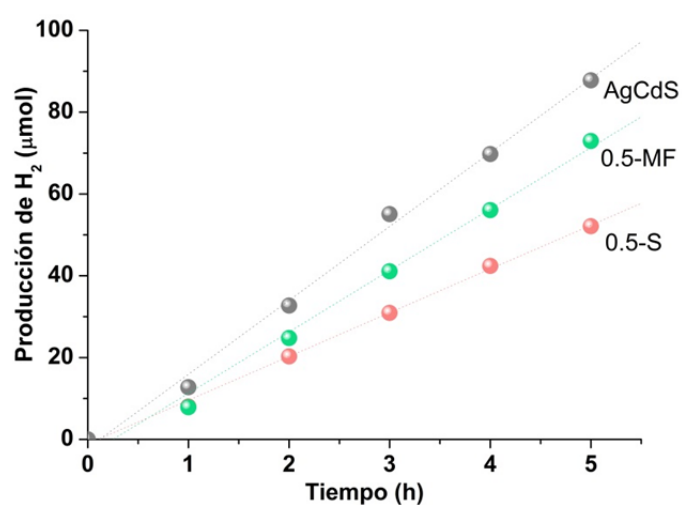


Figura 6.41. Evolución con el tiempo de la producción de hidrógeno sobre el fotocatalizador de referencia AgCdS y los sistemas híbridos 0.5-S y 0.5-MF (lámpara de Xe de 150W, 50 mg de fotocatalizador en 150 mL de disolución acuosa de agente de sacrificio (0.05M Na_2S / 0.02M Na_2SO_3))

La pérdida de actividad en las muestras AgCdS que presentan plata metálica en su superficie ya ha sido reportado en apartados anteriores de la memoria (Capítulo 5). No obstante, a pesar de que la mejora de actividad que experimenta la muestra 0.5-MF se asocia a la ausencia de plata metálica, dicho incremento no es suficiente para igualar la elevada eficiencia del fotocatalizador AgCdS, por lo que han de existir otras causas que limiten la eficiencia de estos híbridos. Entre ellas podría estar una pérdida de centros de reacción superficiales del fotocatalizador por el contacto con especies de grafeno reducido. Este efecto concuerda con la evolución de la fotoactividad en el estudio de

la carga de óxido de grafeno (Tabla 6.21), en el que la actividad disminuye con el incremento del porcentaje en peso de rGO.

El protocolo de síntesis desarrollado a lo largo de esta tesis doctoral ha resultado muy efectivo como estrategia de mejora de la fotoactividad en los sistemas AgCdS, pues permite controlar la nanoestructura CdS a través de diferentes variables de síntesis, y favorece la formación de una heterounión muy efectiva con Ag₂S, que actúa como co-catalizador. Sin embargo, este protocolo de síntesis optimizado en la preparación del AgCdS no ha permitido integrar de modo efectivo la fase de hibridación óxido de grafeno reducido para maximizar la eficiencia del sistema AgCdS/rGO, a pesar de la mejora de actividad que experimenta el CdS tras su hibridación con CdS/rGO-HI (apartado 6.3).

6.5. Conclusiones

En el presente capítulo de Tesis se han estudiado diferentes vías de reducción del óxido de grafeno para su empleo en la hibridación de CdS y AgCdS. Los resultados de caracterización y fotoactividad de este capítulo conducen a las siguientes conclusiones:

Influencia del método de reducción sobre las características del óxido de grafeno reducido

1. Los tratamientos de reducción aplicados al óxido de grafeno (GO) tanto por la ruta solvotérmica (etilendiamina) como por la ruta química (hidracina y ácido yodhídrico) promueven diferentes grados de eliminación de los grupos oxigenados del GO, dando lugar a muestras rGO-x con diferentes características superficiales y estructurales.
2. El empleo de etilendiamina como agente reductor (rGO/EDA) ha resultado ser el tratamiento menos efectivo para la reducción, debido a impedimentos estéricos y a su menor afinidad hacia los grupos carbonilo que no logra la completa eliminación de los grupos oxigenados contenidos entre las láminas del GO.

3. La hidracina (N_2H_4) ataca preferencialmente a los grupos epoxi e hidroxilo localizados en las regiones más externas de las láminas y predominantes en el GO. La muestra rGO/ N_2H_4 es la que presenta mayor grado de deslaminación y crecimiento de las láminas.
4. El tratamiento con HI es el más efectivo en la eliminación de grupos oxigenados en el GO, obteniendo un óxido de grafeno muy reducido, con elevada fragmentación y un importante grado de apilamiento de las láminas.

Hibridación CdS-rGO

1. La incorporación de los óxidos de grafeno reducidos mediante diferentes metodologías (rGO/X, X=HI, EDA, N_2H_4) en la preparación de los híbridos CdS-rGO/X modifica el desarrollo de nanoestructuras de CdS con efecto de confinamiento cuántico, la agregación de las partículas primarias de CdS y produce modificaciones en el grado de exposición y contacto superficial del óxido de grafeno reducido con el CdS.
2. En todos los casos la hibridación del CdS con rGO/x actúa como promotor de fotoactividad del CdS. El híbrido CdS-rGO/HI ha resultado ser el más activo debido a la elevada concentración de nanoestructuras de CdS con efecto de confinamiento cuántico y la estructura altamente conductora del rGO/HI que permite minimizar los efectos de recombinación electrón-hueco.

Hibridación AgCdS-rGO

1. El estudio de la carga óptima de plata mostró que la muestra preparada con un 10% at. de plata (AgCdS-10) fue la más activa debido a su elevada cristalinidad, su estrecho band gap (2.51 eV) así como la proporción óptima entre la formación de la heterounión CdS/ Ag_2S y estructuras tipo QD.
2. La hibridación de AgCdS con óxido de grafeno reducido genera pequeñas diferencias morfológicas en función de la carga rGO empleada, que fundamentalmente afecta a la agregación de las partículas y el contacto entre AgCdS y rGO.

3. En el proceso de síntesis solvotérmica de los híbridos AgCdS/rGO, se produce la reducción parcial de especies de Ag^+ a Ag^0 .
4. Los híbridos AgCdS/rGO preparados mediante síntesis solvotérmica no mejoran la fotoactividad del AgCdS independientemente de la concentración de rGO. La pérdida de fotoactividad se asocia a la pérdida de las heterouniones activas CdS/Ag₂S en el AgCdS por reducción de las especies Ag^+ a Ag^0 que reduce la disponibilidad de electrones transferibles hacia la banda de conducción del CdS. La pérdida de fotoactividad puede estar también relacionada con una excesiva carga de rGO que puede bloquear los centros de reacción superficial del AgCdS.

6.6. Referencias bibliográficas

- [1] Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Katsnelson M. I., I. V. Grigorieva, Dubonos S. V. and Firsov A. A., Two-Dimensional Gas of Massless Dirac Fermions in Graphene, *Nature*, 438 (2005), 197-200.
- [2] Li Q.D., Li X., Wageh S., Al-Ghamdi A.A.P. and Yu J., CdS/Graphene nanocomposite photocatalysts, *Advanced Energy Materials*, 5 (2015).
- [3] Mahmood N., Zhang C., Yin H., Hou Y., Graphene-based nanocomposites for energy storage and conversion in lithium batteries, supercapacitors and fuel cells, *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (2014), 15-32.
- [4] Xiang Q., Yu J., Jaroniec M., Graphene based semiconductor photocatalysts, *Chemical Society Reviews*, 41 (2012), 782-796.
- [5] Chang C.J., Chu K.W., Hsu M.H. and Chen C.Y., Ni-Doped ZnS decorated graphene composites with enhanced photocatalytic hydrogen-production performance, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40 (2015), 14498-14506.
- [6] Han C., Zhang N., Xu Y.J., Structural diversity of graphene materials and their multifarious roles in heterogeneous photocatalysis, *Nano Today*, 11 (2016), 351-372.
- [7] Zhang Y., Tang Z.R., Fu X., Xu Y.J., TiO₂-Graphene Nanocomposites for gas-phase photocatalytic degradation of volatile aromatic pollutant: Is TiO₂-Graphene truly different from other TiO₂-Carbon composite materials?, *ACS Nano*, 4 (2010), 7303-14.

- [8] Yang M.Q., Han C., Zhang N., Xu Y.J., Precursor chemistry matters in boosting photoredox activity of graphene/semiconductor composites', *Nanoscale*, 7 (2015), 18062-18070.
- [9] Zhang N., Yang M.Q., Tang Z.R., Xu Y.J., Toward improving the graphene–semiconductor composite photoactivity via the addition of metal ions as generic interfacial mediator, *ACS Nano*, 8 (2014), 623-633.
- [10] Yang M.Q., Xu Y.J., Photocatalytic conversion of CO₂ over graphene-based composites: current status and future perspective, *Nanoscale Horizons*, 1 (2016), 185-200.
- [11] Zhang N., Yang M.Q., Liu S., Sun Y., Xu Y.J., Waltzing with the versatile platform of graphene to synthesize composite photocatalysts, *Chemical Reviews*, 115 (2015), 10307-10377.
- [12] Chen D., Zhang H., Liu Y., Li J., Graphene and its derivatives for the development of solar cells, photoelectrochemical, and photocatalytic applications, *Energy and Environmental Science*, 6 (2013), 1362-1387.
- [13] Zhang N., Zhang Y., Xu Y.J., Recent progress on graphene-based photocatalysts: current status and future perspectives, *Nanoscale*, 4 (2012), 5792-5813.
- [14] Geim A. K., Novoselov K. S., The rise of graphene, *Nature materials*, 6 (2007), 183-191.
- [15] Pei S., Cheng H.M., The reduction of graphene oxide, *Carbon*, 50 (2012), 3210-3228.
- [16] Chua C. K. and Pumera M., Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint, *Chemical Society Reviews*, 43 (2014), 291-312.
- [17] Stankovich S., Dikin D.A., Piner R.D., Kohlhaas K. A., Kleinhammes A., Jia, Wu Y., Nguyen S.T. and Ruoff R. S., Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, *Carbon*, 45 (2007), 1558-1565.
- [18] Pei S., Zhao J., Du J., Ren W., Cheng H.-M., Direct reduction of graphene oxide films into highly conductive and flexible graphene films by hydrohalic acids, *Carbon*, 48 (2010), 4466-4474.
- [19] Wang H., Robinson J. T., Li X., and Dai H., Solvothermal reduction of chemically exfoliated graphene sheets, *Journal of the American Chemical Society*, 131 (2009), 9910-9911.
- [20] Kim N. H., Kuila T. and Lee J. H., Simultaneous reduction, functionalization and stitching of graphene oxide with ethylenediamine for composites application, *Journal of Materials Chemistry A*, 1 (2013), 1349-1358.
- [21] Dubin S., Gilje S., Wang K., Tung V.C., Cha K., Hall A.S., Farrar J., Varshneya R., Yang Y., Kaner R.B., A one-step, solvothermal reduction method for producing

- reduced graphene oxide dispersions in organic solvents, *ACS Nano*, 4 (2010), 3845-3852.
- [22] Liu S., Yang M.Q., Zhang N., Xu Y.J., Nanocomposites of graphene-CdS as photoactive and reusable catalysts for visible-light-induced selective reduction process, *Journal of Energy Chemistry*, 23 (2014), 145-155.
- [23] Kaveri S., Thirugnanam L., Dutta M., Ramasamy J., Fukata N., Thiourea assisted one-pot easy synthesis of CdS/rGO composite by the wet chemical method: structural, optical, and photocatalytic properties, *Ceramics International*, 39 (2013), 9207-9214.
- [24] Liu F., Shao X., Wang J., Yang S., Li H., Meng X., Liu X., Wang M., Solvothermal synthesis of graphene-CdS nanocomposites for highly efficient visible-light photocatalyst, *Journal of Alloys and Compounds*, 551 (2013), 327-32.
- [25] Hong Y., Shi P., Wang P., Yao W., Improved photocatalytic activity of CdS/reduced graphene oxide (rGO) for H₂ evolution by strengthening the connection between CdS and rGO sheets, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40 (2015), 7045-7051.
- [26] Solís-Fernández P., Rozada R., Paredes J.I., Villar-Rodil S., Fernández-Merino M.J., Guardia L., Martínez-Alonso A., Tascón J.M.D., Chemical and microscopic analysis of graphene prepared by different reduction degrees of graphene oxide, *Journal of Alloys and Compounds*, 536 (2012), S532-S537.
- [27] Sampaio M.J., Silva C.G., Silva A.M.T., Pastrana-Martínez L.M., Han C., Morales-Torres S., Figueiredo J.L., Dionysiou D.D., Faria J.L., Carbon-based TiO₂ materials for the degradation of microcystin-LA', *Applied Catalysis B: Environmental*, 170-171 (2015), 74-82.
- [28] Bayer T., Bishop S.R., Nishihara M., Sasaki K., Lyth S.M., Characterization of a graphene oxide membrane fuel cell, *Journal of Power Sources*, 272 (2014), 239-247.
- [29] Ding J., Yan W., Sun S., Bao J., Gao C., Fabrication of graphene/CaIn₂O₄ composites with enhanced photocatalytic activity from water under visible light irradiation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (2014), 119-126.
- [30] Ansón-Casaos, J.A. Puértolas, F.J. Pascual, J. Hernández-Ferrer, P. Castell, A.M. Benito, W.K. Maser, M.T. Martínez, The effect of gamma-irradiation on few-layered graphene materials, *Applied Surface Science*, 301 (2014), 264-272.
- [31] Zhang X., Song P., Cui X., Photoinduced hydrophobic surface of graphene oxide thin films, *Thin Solid Films*, 520 (2012), 3539-3543.
- [32] Lee S.B., Lee S.M., Park N.I., Lee S., Chung D.W., Preparation and characterization of conducting polymer nanocomposite with partially reduced graphene oxide, *Synthetic Metals*, 201 (2015), 61-66.

- [33] Xue B., Zhu J., Liu N., Li Y., Facile functionalization of graphene oxide with ethylenediamine as a solid base catalyst for Knoevenagel condensation reaction, *Catalysis Communications*, 64 (2015), 105-109.
- [34] Dubey P.K., Tripathi P., Tiwari R.S., Sinha A.S.K., Srivastava O.N., Synthesis of reduced graphene oxide–TiO₂ nanoparticle composite systems and its application in hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (2014), 16282-16292.
- [35] Wang S., Wang J., Zhang W., Ji J., Li Y., Zhang G., Zhang F., Fan X., Ethylenediamine modified graphene and its chemically responsive supramolecular hydrogels, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53 (2014), 13205-13209.
- [36] Mohan V.B., Brown R., Jayaraman K., Bhattacharyya D., Characterisation of reduced graphene oxide: effects of reduction variables on electrical conductivity, *Materials Science and Engineering: B*, 193 (2015), 49-60.
- [37] Park S., An J., Potts J.R., Velamakanni A., Murali S., Ruoff R.S., Hydrazine-reduction of graphite and graphene oxide, *Carbon*, 49 (2011), 3019-3023.
- [38] Hoyt R. A., Remillard E. M., Cubuk E. D., Vecitis C. D. and Kaxiras E., Polyiodide-doped graphene, *The Journal of Physical Chemistry C*, 121 (2016), 609-615.
- [39] Tristant D., Puech P. and Gerber I. C., Theoretical study of polyiodide formation and stability on monolayer and bilayer graphene, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17 (2015), 30045-30051.
- [40] Muszynski R., Seger B. and Kamat P. V., Decorating graphene sheets with gold nanoparticles, *Journal of Physical Chemistry C: Letters*, 2008, 112, 5263–5266.
- [41] Liu Y., Li Y., Yang Y., Wen Y. and Wang M., Reduction of graphene oxide by thiourea, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2011, 11, 10082–10086
- [42] Fan Z., Wang K., Wei T., Yan J., Song L. and Shao B., An environmentally friendly and efficient route for the reduction of graphene oxide by aluminium powder, *Carbon*, 2010, 48, 1686–16
- [43] Chen D., Li L. and Guo L., An environment-friendly preparation of reduced graphene oxide nanosheets via amino acid, *Nanotechnology*, 2011, 22, 325601
- [44] Medeiros P. V., Mascarenhas A. J., de Brito Mota F. and de Castilho C. M., A DFT study of halogen atoms adsorbed on graphene layers, *Nanotechnology*, 21 (2010), 485701.
- [45] Wang R., Wang Y., Xu C., Sun J. and Gao L., Facile one-step hydrazine-assisted solvothermal synthesis of nitrogen-doped reduced graphene oxide: reduction effect and mechanisms, *RSC Advances*, 3 (2013), 1194-1200.

- [46] Che J., Shen L. and Xiao Y., A new approach to fabricate graphene nanosheets in organic medium: combination of reduction and dispersion, *Journal of Materials Chemistry*, 20 (2010), 1722-1727.
- [47] Wen Z., Chen W., Li Y. and Xu J., A theoretical mechanism study on the ethylenediamine grafting on graphene oxides for CO₂ capture, *Arabian Journal for Science and Engineering*, 43 (2018), 5949-5955.
- [48] Vaquero F., Fierro J. L. G., Navarro Yerga R., From nanorods to nanowires of CdS synthesized by a solvothermal method: influence of the morphology on the photoactivity for hydrogen evolution from water, *Molecules*, 21 (2016), 401.
- [49] Vaquero F., Navarro R.M., Fierro J.L.G., Evolution of the nanostructure of CdS using solvothermal synthesis at different temperature and its influence on the photoactivity for hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (2016), 11558–11567.
- [50] Peng R., Wu C. M., Baltrusaitis J., Dimitrijevic N.M., Rajh T., Koodali R.T., Solar hydrogen generation over CdS incorporated in Ti-MCM-48 mesoporous materials under visible light illumination, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (2016), 4106-4119.
- [51] Zhu Y., Wang Y., Chen Z., Qin L., Yang L., Zhu L., Tang P., Gao T., Huang Y., Sha Z., Tang G., Visible light induced photocatalysis on CdS quantum dots decorated TiO₂ nanotube arrays, *Applied Catalysis A: General*, 498 (2015), 159-166.
- [52] Malek Alaie M., Jahangiri M., Rashidi A.M., Haghighi Asl A., Izadi N., A novel selective H₂S sensor using dodecylamine and ethylenediamine functionalized graphene oxide, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 29 (2015), 97-103.
- [53] Ming H., Huang H., Pan K., Li H., Liu Y., Kang Z., C/TiO₂ nanohybrids co-doped by N and their enhanced photocatalytic ability, *Journal of Solid State Chemistry*, 192 (2012), 305-311.
- [54] Dalvand P. and Mohammadi M.R., Controlling morphology and structure of nanocrystalline cadmium sulfide (CdS) by tailoring solvothermal processing parameters, *Journal of Nanoparticle Research*, 13 (2011), 3011-3018.
- [55] Dalvand P., Mohammadi M.R. and Fray D.J., One-dimensional cadmium sulfide (CdS) nanostructures by the solvothermal process: controlling crystal structure and morphology aided by different solvents, *Materials Letters*, 65 (2011), 1291-1294.
- [56] Xaba T., Moloto M.J., Moloto N., The effect of water-soluble capping molecules in the "green" synthesis of CdS nanoparticles using the (z)-2-(pyrrolidin-2-ylidene)thiourea ligand, *Materials Letters*, 146 (2015), 91-95.

- [57] Samadi-Maybodi A., Sadeghi-Maleki M.R., In-situ synthesis of high stable CdS quantum dots and their application for photocatalytic degradation of dyes, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 152 (2016), 156-164.
- [58] Luo J., Bai H., Yang P., Cai J., One-pot aqueous synthesis of germanium-doped cadmium sulfide quantum dots as fluorescent probes for cell imaging, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 34 (2015), 1-7.
- [59] Huang L., Yang J., Wang X., Han J., Han H. and Li C., Effects of surface modification on photocatalytic activity of CdS nanocrystals studied by photoluminescence spectroscopy, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15 (2013), 553-560.
- [60] Khan M. E., Khan M. M. and Cho M. H., CdS-graphene nanocomposite for efficient visible-light-driven photocatalytic and photoelectrochemical applications, *Journal of Colloid and Interface Science*, 482 (2016), 221-232.
- [61] Wang P., Jiang T., Zhu C., Zhai Y., Wang D., Dong S., One-step solvothermal synthesis of graphene-CdS and graphene-ZnS quantum dot nanocomposites and their interesting photovoltaic properties, *Nano Research*, 3 (2010), 794-799.
- [62] Temerov F., Belyaev A., Ankudze B. and Pakkanen T. T., Preparation and photoluminescence properties of graphene quantum dots by decomposition of graphene-encapsulated metal nanoparticles derived from kraft lignin and transition metal salts, *Journal of Luminescence*, 206 (2019), 403-411.
- [63] Eda G., Lin Y. Y., Mattevi C., Yamaguchi H., Chen H. A., Chen I. S., Chen C. W. and Chhowalla M., Blue photoluminescence from chemically derived graphene oxide, *Advanced Materials*, 22 (2010), 505-509.
- [64] Yang J., Zeng J.-H., Yu, S.-H., Yang, L., Zhou, G.E., Qian, Y.T., Formation process of CdS nanorods via solvothermal route, *Chemistry of Materials*, 12 (2000), 3259-3263.
- [65] Pan S., Liu X., CdS-graphene nanocomposite: synthesis, adsorption kinetics and high photocatalytic performance under visible light irradiation, *New Journal of Chemistry*, 36 (2012), 1781-1787.
- [66] Hernández-Gordillo, A., Oros-Ruiz, S., Gómez, R., Preparation of efficient cadmium sulfide nanofibers for hydrogen production using ethylenediamine ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) as template, *Journal of Colloid and Interface Science*, 451 (2015), 40-45.
- [67] Navarro R.M., del Valle, F., Villoria de la Mano, J.A., Álvarez-Galván, M.C., Fierro, J.L.G., in: I.d.L. Hugo, R. Benito Serrano (Eds.), *Advances in Chemical Engineering*, Academic Press, 36 (2009) 111-143.
- [68] Navarro Yerga, R.M., Álvarez Galván, M. C., del Valle, F., Villoria de la Mano, J.A., Fierro, J.L.G., Water splitting on semiconductor catalysts under visible light irradiation, *ChemSusChem*, 2 (2009), 471-485.

- [69] Costa-Fernández, M., Pereiro R., Sanz-Medel, A., The use of luminescent quantum dots for optical sensing, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 25 (2006), 207-218.
- [70] Weller H., Colloidal semiconductor Q-particles: chemistry in the transition region between solid state and molecules, *Angewandte Chemie International Edition in English*, 32 (1993), 41-53.
- [71] Pang M., Hu J., and Zeng H. C., Synthesis, morphological control and antibacterial properties of hollow solid Ag₂S/Ag heterodimers, *Journal of American Chemical Society*, 132 (2010), 10771-10785.
- [72] Brus, L. E.; Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state, *The Journal of Chemical Physics*, 80(9), (1984), 4403-4409. doi:10.1063/1.447218
- [73] Lozada-Morales, R.; Zelaya-Angel, O.; Torres-Delgado, G.; On the yellow-band emission in CdS film, *Applied Physics A*, 73 (2001), 61–65
- [74] Karimipour M., Izadian L., and Molaei M., Effect of Cds growth time on the optical properties of one-pot preparation of CdS-Ag₂S binary compounds, *Journal of Electronic Materials*, 2017, 47, 1322-1329.
- [75] Alivisatos, A. P.; Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots, *Science, New Series*, 271(5251), (1996), 933-93
- [76] Wagner C.D.; Naumkin A.V.; Kraut-Vass A.; Allison J.W.; Powell C.J.; Rumble J.R.Jr.; NIST Standard Reference Database 20, Version 3.4 (web version) (<http://srdata.nist.gov/xps/>) 2003

CAPÍTULO 7



Conclusiones/Conclusions

7

Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos en la presente memoria, en la que se han estudiado varias estrategias para la mejora de la eficiencia de fotocatalizadores basados en CdS (incorporación de iones aliovalentes para el dopado y formación de soluciones sólidas, el control de su nanoestructuración e hibridación con óxido de grafeno reducido), pueden extraerse las siguientes conclusiones:

Efecto de la adición de In, Ga, Ag-In y Ag-Ga sobre la estructura y fotoactividad del CdS preparado mediante metodología solvotérmica

1. La síntesis solvotérmica ha permitido la inserción de las especies Ga^{3+} , In^{3+} , $\text{Ga}^{3+}/\text{Ag}^+$ y $\text{In}^{3+}/\text{Ag}^+$ en la estructura hexagonal de las nanobarras de CdS con una baja concentración de especies segregadas.
2. La posición relativa de la banda de valencia varía en función de la inserción de las especies Ga^{3+} , In^{3+} , $\text{Ga}^{3+}/\text{Ag}^+$ and $\text{In}^{3+}/\text{Ag}^+$ en la estructura del CdS. Las muestras CdS-In, CdS-Ga y CdS-AgIn mostraron el desplazamiento de la banda de valencia hacia mayores potenciales respecto a la muestra CdS-AgGa.

3. El desplazamiento de la banda de valencia hacia mayor potencial observado en las muestras CdS-In, CdS-Ga y CdS-AgIn podría justificar su baja fotoactividad al reducirse la fuerza impulsora para la oxidación del par S^{2-}/SO_3^{2-} .
4. La elevada fotoactividad de la muestra CdS-AgGa está relacionada con el estrechamiento del band gap y el desplazamiento de la posición relativa de la banda de valencia hacia potenciales menores, lo que implica una mejora en la capacidad de absorción de luz y su localización en potenciales adecuados para la oxidación. La síntesis solvotérmica del fotocatalizador CdS-AgGa genera cierta segregación de nanopartículas de Ag a nivel superficial que también asisten la fotoactividad de la muestra.
5. Es la primera vez que el sistema ternario CdS-AgGa se ha reportado como un fotocatalizador activo bajo luz visible, abriendo un nuevo camino para modular las propiedades fotocatalíticas del CdS mediante el co-dopado con Ag^+ y Ga^{3+} .

Efecto de las variables de preparación sobre la estructura y fotoactividad de CdS modificado con Ag preparado mediante síntesis solvotérmica

Influencia de la fuente de azufre

1. La naturaleza del precursor de azufre (azufre elemental, tiourea y L-Cisteína) afecta a la morfología, tamaño de partícula, cristalinidad e inserción de plata en la estructura del CdS.
2. La morfología de las partículas de CdS depende en gran medida de la capacidad de la fuente de azufre de formar diferentes complejos metálicos y de la velocidad de liberación de los iones S^{2-} al medio.
3. El azufre elemental libera iones S^{2-} de manera lenta, lo que favorece la formación de nanobarras de CdS con una elevada relación de aspecto y altamente cristalinas. En presencia de plata favorece su inserción en la red cristalina del CdS actuando como plataformas de crecimiento.
4. La L-Cisteína actúa como agente complejante y fuente de azufre, por lo que la estabilidad de los complejos metálicos es la etapa limitante en la fase de

- nucleación. Este precursor de azufre genera estructuras con menor relación de aspecto, similares a estructuras globulares debido a impedimentos estéricos durante la etapa de crecimiento. En estas muestras la plata se incorpora en la red cristalina del CdS produciendo un importante descenso del band gap.
5. La tiourea libera iones S^{2-} rápidamente, por lo que la formación descontrolada de núcleos primarios de CdS conduce a la formación de estructuras de baja cristalinidad con presencia de dominios cristalinos de pequeño tamaño o *quantum dots*. El incremento del band gap se debe a fuertes efectos de confinamiento. En presencia de plata, se produce la segregación completa en forma de Ag_2S , generando una heterounión CdS/ Ag_2S .
 6. La muestra más activa ha sido la muestra preparada con tiourea debido a que en su estructura se conjuga la presencia de estructuras QD altamente activos con la segregación de sulfuro de plata formando una heterounión con el CdS que promueve la deslocalización de los portadores de carga y reduciendo los fenómenos de recombinación.

Influencia de la naturaleza del precursor de cadmio

1. La naturaleza de la sal precursora de cadmio influye en la morfología, tamaño de partícula, cristalinidad e inserción de plata en la estructura del CdS.
2. La nanomorfología de las muestras depende de la solubilidad del precursor de cadmio para interactuar con los iones S^{2-} en el medio solvotérmico.
3. El nitrato de cadmio es la sal más soluble entre los precursores seleccionados, generando una elevada concentración de iones Cd^{2+} junto con los iones S^{2-} procedentes de la tiourea. Esto provoca la saturación del medio con núcleos CdS que tienden a coalescer, orientándose y formando nanobarras de CdS de elevada cristalinidad. Durante la formación de las estructuras, la plata se segrega como sulfuro de plata sin que se produzca inserción en la estructura del CdS.
4. El acetato de cadmio es la sal precursora menos soluble, lo que implica la formación de un bajo número de núcleos primarios CdS que da lugar a estructuras laminares con dominios cristalinos de pequeño tamaño (quantum dots) así como cierta presencia de fase cúbica del CdS. Con este precursor parte

de la plata se inserta en la estructura del CdS y el resto se segrega en forma de Ag₂S.

5. El cloruro de cadmio posee una solubilidad intermedia dando lugar a una mezclas de estructuras laminares, dominios cristalinos de pequeño tamaño (quantum dots) y nanobarras. También con este precursor se observa inserción de iones Ag en la estructura del CdS.
6. La actividad de las muestras es el resultado de la combinación de estructuras cristalinas monodimensionales de CdS, quantum dots y Ag₂S. El fotocatalizador preparado con el precursor de acetato de cadmio (Ac-AgCdS) es el que presenta la mejor actividad entre los precursores ensayados ya que da lugar a la combinación de los tres anteriores elementos en la proporción más efectiva.

Influencia de la temperatura

1. La temperatura usada en la síntesis solvotérmica produce modificaciones en la nanomorfología, cristalinidad y estado químico tanto de las nanoestructuras de CdS como de las especies de Ag.
2. Las estructuras de CdS evolucionan desde estructuras laminares en las muestras preparadas a baja temperatura (90 °C) hacia estructuras de tipo nanobarra en aquellas preparadas a temperatura superior a 120 °C. A baja temperatura (<120 °C) aparecen también estructuras de CdS de tipo quantum dots con fuerte efecto de confinamiento cuántico.
3. Las especies de Ag también evolucionan con la temperatura de síntesis desde especies segregadas de Ag₂S en los fotocatalizadores preparados a temperatura inferior a 120 °C hacia especies metálicas en las muestras preparadas a temperatura superior a 150 °C. Se observa también inserción parcial de iones Ag⁺ en la estructura del CdS en los fotocatalizadores preparados a baja temperatura (< 120 °C).
4. La combinación de estructuras cristalinas monodimensionales de CdS, quantum dots y Ag₂S, producidas a temperaturas de síntesis inferiores a 120 °C, da lugar a los fotocatalizadores más activos para la producción de hidrógeno bajo luz visible.

Estudio de la hibridación del CdS modificado Ag con óxido de grafeno

Influencia del método de reducción sobre las características del óxido de grafeno reducido

1. Los tratamientos de reducción aplicados al óxido de grafeno (GO) tanto por la ruta solvotérmica (etilendiamina) como por la ruta química (hidracina y ácido yodhídrico) promueven diferentes grados de eliminación de los grupos oxigenados del GO, dando lugar a muestras rGO-x con diferentes características superficiales y estructurales.
2. El empleo de etilendiamina como agente reductor (rGO/EDA) ha resultado ser el tratamiento menos efectivo para la reducción, debido a impedimentos estéricos y a su menor afinidad hacia los grupos carbonilo que no logra la completa eliminación de los grupos oxigenados contenidos entre las láminas del GO.
3. La hidracina (N_2H_4) ataca preferencialmente a los grupos epoxi e hidroxilo localizados en las regiones más externas de las láminas y predominantes en el GO. La muestra rGO/ N_2H_4 es la que presenta mayor grado de deslaminación y crecimiento de las láminas.
4. El tratamiento con HI es el más efectivo en la eliminación de grupos oxigenados en el GO, obteniendo un óxido de grafeno muy reducido, con elevada fragmentación y un importante grado de apilamiento de las láminas.

Hibridación CdS-rGO

1. La incorporación de los óxidos de grafeno reducidos mediante diferentes metodologías (rGO/X, X=HI, EDA, N_2H_4) en la preparación de los híbridos CdS-rGO/X modifica el desarrollo de nanoestructuras de CdS con efecto de confinamiento cuántico, la agregación de las partículas primarias de CdS y produce modificaciones en el grado de exposición y contacto superficial del óxido de grafeno reducido con el CdS.

2. En todos los casos la hibridación del CdS con rGO/x actúa como promotor de fotoactividad del CdS. El híbrido CdS-rGO/HI ha resultado ser el más activo debido a la elevada concentración de nanoestructuras de CdS con efecto de confinamiento cuántico y la estructura altamente conductora del rGO/HI que permite minimizar los efectos de recombinación electrón-hueco.

Hibridación AgCdS-rGO

1. El estudio de la carga óptima de plata mostró que la muestra preparada con un 10% at. de plata (AgCdS-10) fue la más activa debido a su elevada cristalinidad, su estrecho band gap (2.51 eV) así como la proporción óptima entre la formación de la heterounión CdS/Ag₂S y estructuras tipo QD.
2. La hibridación de AgCdS con óxido de grafeno reducido genera pequeñas diferencias morfológicas en función de la carga rGO empleada, que fundamentalmente afecta a la agregación de las partículas y el contacto entre AgCdS y rGO.
3. En el proceso de síntesis solvotérmica de los híbridos AgCdS/rGO, se produce la reducción parcial de especies de Ag⁺ a Ag⁰.
4. Los híbridos AgCdS/rGO preparados mediante síntesis solvotérmica no mejoran la fotoactividad del AgCdS independientemente de la concentración de rGO. La pérdida de fotoactividad se asocia a la pérdida de las heterouniones activas CdS/Ag₂S en el AgCdS por reducción de las especies Ag⁺ a Ag⁰ que reduce la disponibilidad de electrones transferibles hacia la banda de conducción del CdS. La pérdida de fotoactividad puede estar también relacionada con una excesiva carga de rGO que puede bloquear los centros de reacción superficial del AgCdS.

7

Conclusions

According to the experimental results obtained in this thesis dissertation, in which several strategies have been studied in order to improve the efficiency of CdS based photocatalysts (incorporation of aliovalent ions (In^{3+} , Ga^{3+} y Ag^+) for doping and formation of solid solutions, control of the nanomorphology and, hybridization with reduced graphene oxide), the following conclusions can be extracted:

Effect of addition of In, Ga, Ag-In and Ag-Ga over the structure and photoactivity of CdS prepared by solvothermal method

1. Solvothermal synthesis of CdS-M photocatalysts has been successful for the insertion of Ga^{3+} , In^{3+} , $\text{Ga}^{3+}/\text{Ag}^+$ and $\text{In}^{3+}/\text{Ag}^+$ into the hexagonal crystal lattice of one-dimensional CdS nanostructures with a low concentration of segregated species.
2. The relative position of the valence band energy varies with the insertion of Ga^{3+} , In^{3+} , $\text{Ga}^{3+}/\text{Ag}^+$ and $\text{In}^{3+}/\text{Ag}^+$ into the CdS lattice. The CdS-In, CdS-Ga

and CdS-AgIn samples show an upshift in the relative position of the valence band energy with respect to the CdS-AgGa counterpart.

3. The upward shift in the top edge of the valence band observed in the CdS-In, CdS-Ga and CdS-AgIn samples could justify their low photoactivity by a decrease in the driving force for the oxidation of S^{2-}/SO_3^{2-} species.
4. The high photoactivity of CdS-AgGa photocatalyst is related to the band gap narrowing and downshifts in the relative position of the valence band energy which enhances both their visible light absorption and the potential for oxidation. Solvothermal synthesis the CdS-AgGa photocatalyst produces a small segregation of metallic Ag nanoparticles at the surface which also assist in the photoactivity of the sample.
5. This is the first time that ternary CdS-AgGa sulphide has been synthesized and reported as photocatalyst active under visible light opening a new way to tune the photocatalytic properties of CdS by co-doping with Ag^+ and Ga^{3+} .

Effect of the solvothermal variables on the structure and photoactivity of CdS modified with Ag

Influence of the sulfur source

1. The nature of the sulfur source (elemental sulfur, L-Cysteine and thiourea) influences on the morphology, particle size, crystallinity and the insertion degree of Ag^+ into the CdS nanostructures.
2. The nanomorphology of CdS strongly depends on both the ability of the sulfur source to form Cd^{2+}/Ag^+ complexes and the rate of release of S^{2-} anions in the synthesis medium.
3. Elemental sulfur produces a slow release of S^{2-} anions, which favours the production of crystalline CdS nanorods with high aspect ratio. In the presence of silver it produces the insertion of Ag^+ into the CdS lattice.
4. L-Cysteine acts as a complexing agent and source of sulfur, limiting the stability of metal complexes the nucleation phase. This precursor generates globular

CdS structures due to steric impediments during the growth stage. This sulfur precursor also allows the incorporation of the Ag^+ into the CdS.

5. Thiourea releases S^{2-} ions quickly producing an uncontrolled formation of primary CdS nuclei which lead to the final formation of CdS with low crystallinity in combination with small crystalline domains or quantum dots. In the presence of silver a complete segregation in the form of Ag_2S occurs, generating CdS/ Ag_2S heterojunctions.
6. The most active sample was that prepared using thiourea because it combines the presence of small crystalline domains with the formation of Ag_2S heterojunctions with CdS that promote the delocalization of the electron and holes.

Influence of the Cd salt precursor

1. The nature of the cadmium salt precursor influences on the morphology, particle size, crystallinity and the insertion of Ag^+ into the CdS lattice
2. The nanomorphology of the samples depends on the solubility of the cadmium salt precursor which controls the reaction of Cd^{2+} with the S^{2-} anions in the solvothermal medium.
3. Cadmium nitrate is the most soluble salt among the precursors employed, generating a high concentration of Cd^{2+} ions that, together with the high concentration of S^{2-} ions from thiourea, causes the saturation of CdS nuclei that tend to coalesce forming high crystalline CdS nanorods. In the presence of Ag, segregation of Ag_2S was observed with scarce insertion of Ag^+ into the CdS lattice.
4. Cadmium acetate is the least soluble precursor salt, which implies the formation of a low number of primary CdS nuclei resulting in laminar structures with small crystalline domains (quantum dots) as well as the crystallization of cubic and hexagonal phases of CdS. With this precursor part of the Ag was inserted into the CdS lattice and the rest segregated in the form of Ag_2S .

5. Cadmium chloride has an intermediate solubility giving rise to a mixture of lamellar structures, small crystalline domains (QD) and nanorods. The use of this salt allows the insertion of Ag^+ ions in the CdS lattice.
6. The activity of the samples depends on the combination of monodimensional crystalline structures of CdS with QD and the presence of Ag_2S . The photocatalyst prepared with the cadmium acetate precursor (Ac-AgCdS) showed the highest activity since it produces the optimal combination of the three previous elements.

Influence of the temperature

1. The temperature of the solvothermal synthesis produces modifications in the nanomorphology and crystallinity of the CdS nanostructures and in the insertion of Ag^+ into the CdS lattice.
2. CdS structures evolve from lamellar forms in the samples prepared at low temperature ($90\text{ }^\circ\text{C}$) to nanorods at temperatures above $120\text{ }^\circ\text{C}$. At low temperature ($<120\text{ }^\circ\text{C}$) quantum dots (QD) with strong quantum confinement effect were also obtained.
3. Ag species also evolve with temperature from *segregated Ag_2S at temperatures below $120\text{ }^\circ\text{C}$ to metallic species at temperatures above $150\text{ }^\circ\text{C}$* . Partial insertion of Ag^+ into the CdS lattice was also observed in photocatalysts prepared at low temperature ($< 120\text{ }^\circ\text{C}$).
4. The combination of monodimensional crystalline structures of CdS, QD and Ag_2S , produced at temperatures below $120\text{ }^\circ\text{C}$, produces to the most active photocatalysts.

Study of the hybridization of CdS modified with Ag with reduced graphene oxide

Influence of the reduction method on the properties of the reduced graphene oxide

1. The reduction treatments applied to graphene oxide (GO) by both the solvothermal route (ethylenediamine) and the chemical route (hydrazine and hydroiodic acid) produce different removal degree of the oxygenated groups of GO, resulting in reduced graphene with different surface and structural properties.
2. The use of ethylenediamine as reducing agent (rGO/EDA) was the least effective reduction treatment, due to steric impediments and the lower affinity of EDA to carbonyl groups.
3. Hydrazine (N_2H_4) preferentially attacks the epoxy and hydroxyl groups located in the external regions of the GO sheets. The reduced graphene shows the highest delamination degree and growth of the sheets.
4. The reduction treatment with HI was the most effective to eliminate the oxygenated groups in the GO, obtaining a highly reduced graphene, with a high fragmentation and significant stacking degree of the sheets.

CdS-rGO hybridization

1. The incorporation of reduced graphene oxides obtained by different reduction methods (rGO/X, X=HI, EDA, N_2H_4) in the synthesis of the hybrid system CdS-rGO/X modify the development of QD, the aggregation of the primary CdS particles and produces modifications in the exposure degree and surface contact of the reduced graphene oxide with the CdS.
2. In all cases the hybridization of CdS with rGO/x acts improves the photoactivity of the CdS. The CdS-rGO/HI hybrid was the most active sample due to the high concentration of QD and the highly conductive structure of the rGO/HI that minimizes the effects of electron-hole recombination.

AgCdS-rGO hybridization

1. The optimal silver loading was determined at 10% at Ag due to its high crystallinity, its narrow band gap (2.51 eV) as well as the optimal ratio between the formation of CdS/Ag₂S heterojunction and QD structures.
2. The hybridization of AgCdS with reduced graphene oxide generates slight morphological differences depending on the rGO loading, which affects to the particle aggregation and the contact between AgCdS and rGO.
3. The solvothermal synthesis of the hybrid system AgCdS/rGO promotes the partial reduction of Ag⁺ species to Ag⁰.
4. AgCdS/rGO hybrid photocatalysts prepared by solvothermal synthesis do not improve the photoactivity of AgCdS regardless of rGO loading. The decrease in the photoactivity is associated with the loss of active CdS/Ag₂S heterojunctions by the reduction of Ag⁺ to Ag⁰ species. The loss of photoactivity may also be related to an excessive rGO coverage which can block the surface reaction centres of AgCdS.

Anexos

Anexo I. Índice de tablas

Capítulo 1

Tabla 1.1. Comparativa del coste de producción de hidrógeno (\$/Kg) de diferentes procesos de obtención a partir de combustibles fósiles y recursos renovables .25	25
---	----

Capítulo 3

Tabla 3.1. Reactivos y disolventes empleados en la preparación de los fotocatalizadores.....85	85
Tabla 3.2. Reactivos y disolventes empleados en la caracterización y medidas de fotoactividad de los fotocatalizadores.....86	86
Tabla 3.3. Valores de referencia de la lámpara de 150W Xe OF obtenidos con el espectroradiómetro ILT 950 a una distancia focal de 26.5 cm..... 120	120
Tabla 3.1. Reactivos y disolventes empleados en la preparación de los fotocatalizadores.....63	63

Chapter 4

Table 4.1. Nomenclature of CdS-M photocatalysts (M= In, Ga, AgIn and AgGa) prepared by solvothermal methodology..... 137	137
Table 4.2. Chemical composition of CdS-M photocatalysts determined by TXRF analyses 138	138
Table 4.3. BET specific surface area and average pore diameter of CdS-M photocatalysts determined from N ₂ isotherms..... 140	140
Table 4.4. Crystalline data of the CdS hexagonal phase in the CdS-M photocatalysts determined from XRD..... 143	143
Table 4.5. Raman data of the CdS-M photocatalysts 145	145
Table 4.6. XPS binding energies (eV) of core electrons of the CdS-M photocatalysts 152	152
Table 4.7. XPS surface composition (atomic percentage) of the CdS-M photocatalysts 153	153

Table 4.8. Band Gap energy and Urbach energy derived from UV-visible spectra of the CdS-M photocatalysts	156
Table 4.9. Calculated valence band maximum energy and work function derived from UPS on CdS-M photocatalysts	157
Table 4.10. Hydrogen production (μmol) and Standard Deviation of the CdS-M photocatalysts	161

Capítulo 5

Tabla 5.1. Nomenclatura empleada en la serie de fotocatalizadores CdS-X y AgCdS-X para el estudio de la fuente de azufre	179
Tabla 5.2. Composición química superficial (% atómico y relaciones atómicas Cd/S y Ag/S) de los fotocatalizadores CdS-X y AgCdS-X determinada por TXRF... 180	
Tabla 5.3. Área específica B.E.T. (m^2/g) y diámetro medio de poro (nm) de los fotocatalizadores CdS-X y AgCdS-X obtenidas a partir las isothermas de adsorción de N_2	183
Tabla 5.4. Tamaño de cristalita, intensidades relativas y parámetro de tensión de red de las muestras CdS-X y AgCdS-X obtenidas a partir del análisis XRD.....	186
Tabla 5.5. Energías de ligadura XPS de los niveles Cd 3d, Ag 3d y S 2p y porcentajes atómicos superficiales en los fotocatalizadores de las series CdS-X y AgCdS-X	188
Tabla 5.6. Valor del band gap y energía de Urbach para los fotocatalizadores de las series CdS-X y AgCdS-X calculados a partir de los datos obtenidos mediante el análisis UV-vis.....	191
Tabla 5.7. Longitud, anchura y relación de aspecto de las nanoestructuras existentes en los fotocatalizadores de las series CdS-X y AgCdS-X obtenidas a partir de las imágenes TEM.....	200
Tabla 5.8. Producción de hidrógeno,rendimiento cuántico aparente e incremento relativo de actividad sobre los fotocatalizadores de las series CdS-X y AgCdS-X	200

Tabla 5.9. Constantes de formación de complejos metal-EDA, metal-L-Cisteína y metal -Tiourea.....	202
Tabla 5.10. Nomenclatura de las muestras de las series de fotocatalizadores X-AgCdS y X-CdS.....	212
Tabla 5.11. Composición química superficial (at %) y relaciones atómicas Cd/S y Ag/S de los fotocatalizadores de las series X-CdS y X-AgCdS determinada por TXRF	213
Tabla 5.12. Área específica B.E.T. (m ² /g) y diámetro medio de poro (nm) de los fotocatalizadores de las series X-CdS y X-AgCdS obtenidas a partir las isothermas de adsorción de N ₂	215
Tabla 5.13. Tamaño de cristalita, intensidades relativas y parámetro de tensión de red de las muestras de las series X-CdS y X-AgCdS obtenidas a partir del análisis XRD	219
Tabla 5.14. Energías de ligadura XPS de los niveles Cd 3d, Ag 3d y S 2p y porcentajes atómicos para los fotocatalizadores de la serie X-AgCdS.....	220
Tabla 5.15. Valor del band gap para los fotocatalizadores de las series X-CdS y X-AgCdS calculados a partir de los datos obtenidos mediante el análisis UV-Vis	223
Tabla 5.16. Producción de hidrógeno,rendimiento cuántico aparente e incremento relativo de actividad sobre los fotocatalizadores de las series X-CdS y X-AgCdS	230
Tabla 5.17. Catalizadores y nomenclatura de las muestras de la serie correspondiente al estudio del efecto de la temperatura	236
Tabla 5.18. Composición química superficial (at %) de los fotocatalizadores de las series CdS-T y AgCdS-T determinada por TXRF	237
Tabla 5.19. Área específica BET (m ² /g) y diámetro medio de poro (nm) obtenidos a partir de las isothermas de adsorción-desorción de N ₂ de las series de fotocatalizadores CdS-T y AgCdS-T.....	240

Tabla 5.20. Tamaño de cristalita, intensidad relativa y tensiones de red de las muestras de la serie CdS-T obtenidas a partir de sus perfiles XRD.....	243
Tabla 5.21. Tamaño de cristalita, intensidad relativa y tensiones de red de las muestras de la serie AgCdS-T obtenidas a partir de sus perfiles XRD.....	246
Tabla 5.22. Energías de ligadura XPS de los niveles Cd 3d, Ag 3d y S 2p y porcentajes atómicos de los elementos en superficie en las muestras de la serie AgCdS-T249	
Tabla 5.23. Band Gap, energía de Urbach (Eu), radio de los QD y área del pico excitónico calculados para las series CdS-T y AgCdS-T a partir del análisis de los espectros UV-vis.....	250
Tabla 5.24. Producción de hidrógeno y rendimiento cuántico aparente e incremento relativo de actividad sobre los fotocatalizadores de las series CdS-T y AgCdS-T	259

Capítulo 6

Tabla 6.1. Nomenclatura de las muestras de óxido de grafeno reducido (rGO) preparadas mediante diferentes tratamientos de reducción.....	286
Tabla 6.2. Análisis químico elemental (p/p % y relación atómica O/C) de las muestras de óxido de grafeno (GO) y óxidos de grafeno reducidos (rGO)	288
Tabla 6.3. Energías de ligadura XPS de los niveles C 1s y O 1s y la relación atómica O/C obtenidas para las muestras de óxido de grafeno (GO) y óxidos de grafeno reducidos (rGO).....	292
Tabla 6.4. Propiedades estructurales de las muestras de óxido de grafeno (GO) y óxidos de grafeno reducidos (rGO) determinadas a partir de los análisis XRD	295
Tabla 6.5. Relación de intensidad entre la band D y G obtenidas a partir del análisis Raman del óxido de grafeno y los óxidos de grafeno reducidos.	298
Tabla 6.6. Nomenclatura de las muestras híbridas CdS-rGO/x	303

Tabla 6.7. Composición superficial (% at., análisis TXRF) y área superficial específica (adsorción de N ₂) del fotocatalizador CdS de referencia y de los híbridos CdS-rGO	304
Tabla 6.8. Propiedades cristalinas del CdS en los híbridos CdS-rGO/x y en el fotocatalizador CdS de referencia determinadas a partir del análisis XRD	307
Tabla 6.9. Energías de ligadura de los niveles C 1s, Cd 3d, S 2p, concentración de C (% atómico) y porcentaje de C procedentes de EDA y del óxido de grafeno reducido en los híbridos CdS-rGO/x y el fotocatalizador CdS de referencia	308
Tabla 6.10. Valores de band gap de los híbridos CdS-rGO/x y del fotocatalizador CdS de referencia calculados a partir de los gráficos de Tauc	312
Tabla 6.11. Velocidad de producción de hidrógeno obtenida sobre el fotocatalizador CdS de referencia y los sistemas híbridos CdS-rGO/x.....	316
Tabla 6.12. Nomenclatura empleada en la serie de fotocatalizadores correspondiente al estudio del efecto de la carga de plata en sistemas AgCdS.....	323
Tabla 6.13. Propiedades estructurales y ópticas de los fotocatalizadores correspondiente al estudio del efecto de la carga de plata en sistemas AgCdS.....	323
Tabla 6.14. Producción de hidrógeno (μmol) y rendimiento cuántico aparente (AQY%) correspondiente al estudio del efecto de la carga de plata en sistemas AgCdS	326
Tabla 6.15. Nomenclatura empleada en la serie de fotocatalizadores para el estudio de la carga de óxido de grafeno reducido (rGO-HI).....	330
Tabla 6.16. Composición superficial (% at., análisis TXRF), área superficial específica (adsorción de N ₂) y diámetro de poro del fotocatalizador AgCdS de referencia sin hibridar y de los híbridos AgCdS/rGO-HI-X	330
Tabla 6.17. Tamaño de cristalita e intensidades relativas del CdS en el fotocatalizador AgCdS sin hibridar y en los sistemas híbridos AgCdS/rGO-HI-X.....	335
Tabla 6.18. Energías de ligadura XPS de los niveles Cd 3d, S 2p, Ag 3d y C 1s de los sistemas híbridos AgCdS/rGO-x	335

Tabla 6.19. Porcentajes atómicos de Cd, S, Ag y C y porcentaje relativo del par Ag^0/Ag^+ en los sistemas híbridos AgCdS/rGO-x.....	337
Tabla 6.20. Valores de band gap calculados a partir de los gráficos de Tauc, radio de los quantum dots y área de pico excitónico de la muestra de referencia AgCdS y de los híbridos AgCdS/rGO-HI-X.....	338
Tabla 6.21. Producción de hidrógeno (μmol), valores de actividad relativa (%) y rendimiento cuántico aparente (AQY,%) de la muestra de referencia AgCdS sin hibridar y los híbridos AgCdS/rGO-X.....	341

Anexo II. Índice de figuras

Capítulo 1

Figura 1.1. Distribución de suministro mundial de energía en 2016 (Adaptada de [1])	20
Figura 1.2. Previsión mundial de la variación en la demanda de energía en el periodo 2016-2040; Valores expresados en millones de toneladas equivalentes de petróleo, MTep ([3])	21
Figura 1.3. Interconexión entre la generación de energía renovable y su inyección en las redes calorífica, eléctrica y de suministro de combustibles en un sistema con hidrogeno como vector energético (IEA [19])	23
Figura 1.4. Principales vías de obtención de hidrogeno en base a la naturaleza fósil o renovable de las materias primas empleadas (adaptado de la referencia [24])	24
Figura 1.5. Diagrama de proceso del reformado con vapor de metano (Adaptado de referencia [24])	27
Figura 1.6. Diagrama de proceso de la oxidación parcial de carbón e hidrocarburos (Adaptado de referencia [24])	27
Figura 1.7. Esquema de una celda fotoelectroquímica para la disociación de agua	32
Figura 1.8. Esquema de un proceso fotocatalítico con fotocatalizadores en suspensión	33
Figura 1.9. A) Etapas del proceso fotocatalítico: (a) absorción de fotones, (b) formación de pares electrón-hueco, (c,d) migración/recombinación de portadores de carga y (e) reacciones oxidación-reducción en superficie; B) Fundamento de la absorción de fotones y formación de pares electrón hueco	34
Figura 1.10. Posición relativa de las bandas de valencia y de conducción de diversos fotocatalizadore respecto a los potenciales de oxidación-reducción de diferentes especies	36
Figura 1.11. Distribución de la energía del espectro solar	37

Figura 1.12. Posición relativa de las bandas de valencia y conducción en: a) Óxidos con respuesta en UV, b) Óxidos con respuesta en visible y c) Sulfuros con respuesta en visible (adaptado de referencia [65])	38
Figura 1.13. Diagrama explicativo de la diferente naturaleza de los elementos de la tabla periódica para formar fotocatalizadores heterogéneos con propiedades cristalinas y/o electrónicas definidas, así como su capacidad para actuar como dopantes o co-catalizadores (Diagrama adaptado de referencia [55])	40
Figura 1.14. Diagrama de bandas del dopado catiónico de fotocatalizadores en los que se genera un nivel donador (a) o un nivel aceptor (b)	42
Figura 1.15. Diagrama de bandas de un fotocatalizador en el que se produce la modificación de la banda de valencia mediante el dopaje aniónico	43
Figura 1.16. Diagrama de bandas de una solución sólida formada por un semiconductor de banda ancha y un semiconductor de banda estrecha	44
Figura 1.17. Modificación de la superficie del fotocatalizador con un co-catalizador de reducción para producir H_2 (a) o de oxidación para producir O_2 (Adaptada de referencia [56])	44
Figura 1.18. Heterounión semiconductor-semiconductor de tipo I	46
Figura 1.19. Heterounión semiconductor-semiconductor de tipo II, p-n	46
Figura 1.20. Heterounión de tipo III, conocida como Z-Scheme	47
Figura 1.21. Fases cristalográficas del CdS: a) Hexagonal (Wurtzita) y b) Cúbica (Zinc-blenda)	49

Capítulo 2

Figura 2.1. Esquema mostrando las estrategias de modificación para mejorar la fotoactividad del CdS aplicados en esta tesis doctoral y su incidencia sobre las diferentes fases del proceso fotocatalítico.....	55
--	----

Capítulo 3

Figura 3.1. Bolsa de guantes modelo X-27-27 Glas-Col (a) empleada durante la preparación de muestras que contienen Ga^{3+} (b).....	87
Figura 3.2. Reactor autoclave Parr empleado en la síntesis solvotérmica de fotocatalizadores.....	88
Figura 3.3. Protocolo de control de la temperatura de síntesis en la preparación de los fotocatalizadores.....	88
Figura 3.4. Montaje experimental del sistema de reducción química de óxido de grafeno	90
Figura 3.5. Fundamento físico de la espectroscopia de fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF).....	92
Figura 3.6. Interacción de un haz de rayos X con los planos cristalinos del material. Adaptada de [10]	96
Figura 3.7. Transición entre niveles energéticos implicados en la dispersión Raman y su comparativa respecto a la radiación infrarroja.....	100
Figura 3.8. Esquema de un microscopio electrónico de barrido (SEM)	102
Figura 3.9. Esquema de un microscopio electrónico de transmisión (TEM).....	103
Figura 3.10. Fundamento del análisis XPS: a) Efecto fotoeléctrico y b) proceso Auger	104
Figura 3.11. Alcance de la radiación de ionización en la técnica XPS frente a UPS. 107	
Figura 3.12. Espectro UPS y parámetros característicos para el cálculo de la posición relativa de la banda de valencia (VBM).....	108
Figura 3.13. Fundamento de la técnica de análisis ATR	111
Figura 3.14. Fundamento de cálculo gráfico del ancho de banda prohibida por el método de Tauc.....	113
Figura 3.15. Representación del gráfico de Urbach para la determinación gráfica del parámetro Eu	114

Figura 3.16. Diagrama de Jablonski en el que se representa la absorción de luz y los fenómenos de emisión de luz por fluorescencia y fosforescencia.....	115
Figura 3.17. Elementos básicos del sistema experimental para la reacción fotocatalítica de producción de hidrógeno.....	118
Figura 3.18. Espectros de las lámparas de arco de la casa comercial LOT Oriel GmbH & CO KG (marcada en rojo la lámpara de 150 W Xe OF) y esquema del simulador solar empleado.	119
Figura 3.19. Instalación experimental durante la fase de inertización del reactor con el fotocatalizador en suspensión	121
Figura 3.20. Instalación experimental durante la fase de reacción con el fotocatalizador en suspensión irradiado por la lámpara.....	122

Chapter 4

Figure 4.1. N ₂ adsorption-desorption isotherms (a) and pore-size distribution curves (b) of CdS-M photocatalysts: (□) CdS-In, (◇) CdS-Ga, (▲) CdS-AgIn, (▼) CdS-AgGa and (●) CdS reference	138
Figure 4.2. XRD patterns of CdS-M photocatalysts: (a) CdS reference, (b) CdS-In, (c) CdS-Ga, (d) CdS-AgIn and (e) CdS-AgGa.....	140
Figure 4.3. Williamson-Hall Plot linear fit for the XRD profiles of the CdS-M photocatalysts: (□) CdS-In; (◇) CdS-Ga; (△) CdS-AgIn ;(▽) CdS-AgGa and (●) CdS (reference).....	143
Figure 4.4. ATR- FTIR spectra of the CdS-M photocatalysts (a) CdS reference; (b) CdS-In; (c) CdS-Ga; (d) CdS-AgIn and (e) CdS-AgGa	144
Figure 4.5. Raman spectra of CdS-M photocatalysts: (a) CdS reference; (b) CdS-In; (c) CdS-Ga; (d) CdS-AgIn and (e) CdS-AgGa	145
Figure 4.6. Raman images obtained with the integrated intensity of the band at 305 cm ⁻¹ (CdS, center) and 1495 cm ⁻¹ (ethylenediamine, right) on the CdS-M photocatalysts: (a) CdS; (b) CdS-AgIn and (c) CdS-AgGa. The respective	

optical images of the samples are on the left side, with the scanned area marked in red. The vertical bar shows the colour profile in each image, with the relative intensity scale.	147
Figure 4.7. TEM images of the CdS-M photocatalysts: (a) CdS reference, (b) CdS-In, (c) CdS-Ga (d) CdS-AgIn and (e) CdS-AgGa.....	149
Figure 4.8. HRTEM images of the CdS-M photocatalysts: (a) CdS reference, (b) CdS-In, (c) CdS-Ga, (d) CdS-AgIn and (e) CdS-AgGa.....	150
Figure 4.9. XPS fitted spectra of Ag 3d, In 3d and Ga 2p core levels of CdS-M photocatalysts (a) CdS-In, (b) CdS-Ga, (c) CdS-AgIn and (d) CdS-AgGa	151
Figure 4.10. UV-Vis spectra of CdS-M photocatalysts (●)CdS reference, (□) CdS-In, (◇) CdS-Ga, (▲) CdS-AgIn and (▼) CdS-AgGa: (a) Kubelka-Munk function, (b) detail in the 525-550 wavelength interval and (c) colour change of the CdS-M samples.....	154
Figure 4.11. Tauc plot and Urbach tails linear fit of CdS-M photocatalysts: (a) CdS reference, (b) CdS-In, (c) CdS-Ga, (d) CdS-AgIn and (e) CdS-AgGa	155
Figure 4.12. UPS spectra of low-binding energy region for E_{VBM} determination in CdS-M photocatalysts: (□) CdS-In, (◇) CdS-Ga, (▲) CdS-AgIn and (▼) CdS-AgGa	157
Figure 4.13. Schematic diagram displaying the relative positions of the valence and conduction bands of CdS-M photocatalysts obtained from the UPS and UV-Vis data	158
Figure 4.14. PL spectra of CdS-M photocatalysts (375 nm excitation wavelength): (a) CdS reference, (b) CdS-In, (c) CdS-Ga, (d) CdS-AgIn and (e) CdS-AgGa	159
Figure 4.15. Hydrogen production (μmol) on CdS-M photocatalysts	160
Figure 4.16. Relationship between surface-normalized hydrogen production ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$) and band gap of the CdS-M samples	163
Figure 4.17. Schematic diagram of the electronic band structure of the CdS reference and CdS-AgGa samples.....	165

Capítulo 5

- Figura 5.1.** Esquema descriptivo del estrechamiento del band gap o efecto BGN al incorporar iones plata en la red del CdS 177
- Figura 5.2.** Isotermas de adsorción/desorción de N₂ y diámetro de poro de los fotocatalizadores CdS-X (símbolos) y AgCdS-X (líneas): a) Azufre elemental, b) L-Cisteína y c) Tiourea..... 181
- Figura 5.3.** Perfiles XRD de los fotocatalizadores: (a) CdS-X y (b) AgCdS-X..... 184
- Figura 5.4.** Desplazamiento relativo del pico de difracción principal de la fase hexagonal de CdS en las muestras AgCdS-X respecto de sus homólogos CdS-X: a) AgCdS-S, b) AgCdS-L y c) AgCdS-T..... 185
- Figura 5.5.** Cálculo del parámetro de tensión de red (ϵ) de los fotocatalizadores CdS-X (a) y AgCdS-X (b) mediante ajuste lineal por el método Williamson-Hall ..185
- Figura 5.6.** Espectros XPS de los fotocatalizadores AgCdS-X correspondientes a las regiones: (a) Cd 3d y (b) S 2p y (c) Ag 3d..... 187
- Figura 5.7.** Espectros UV-vis de los fotocatalizadores CdS-X (A) y AgCdS-X (B) representados según la función de Kubelka Munk: (a) Azufre elemental, (b) L-Cisteína y (c) Tiourea 189
- Figura 5.8.** Representación de Tauc para los fotocatalizadores (A) CdS-X y (B) AgCdS-X: (a) Azufre elemental, (b) L-Cisteína y (c) Tiourea.....190
- Figura 5.9.** Determinación gráfica de las colas de Urbach para los fotocatalizadores preparados con azufre elemental (a), L-Cisteína (b) y Tiourea (c)..... 192
- Figura 5.10.** Espectros PL obtenidos para los fotocatalizadores: a) CdS-S, b) AgCdS-S, c) CdS-L, d) AgCdS-L, e) CdS-T y f) AgCdS-T.....193
- Figura 5.11.** Imágenes SEM de los fotocatalizadores: a) CdS-S, b) AgCdS-S, c) CdS-L, d) AgCdS-L, e) CdS-T y f) AgCdS-T..... 195

Figura 5.12. Imagen HR-TEM correspondiente al fotocatalizador CdS-S (a), AgCdS-S (b) y análisis FFT de las regiones FFT I y FFT II para la determinación de los planos cristalinos (c y d) de la muestra AgCdS-S.....	197
Figura 5.13. Imágenes TEM y HRTEM mostrando la nanoestructuración de los fotocatalizadores: (a y b) CdS-L y (c y d) AgCdS-L.....	198
Figura 5.14. Imágenes TEM y HRTEM mostrando la nanoestructuración de los fotocatalizadores: (a) CdS-T y (b) AgCdS-T	199
Figura 5.15. Producción de hidrógeno normalizada por unidad de área de los fotocatalizadores de las series CdS-X (rojo) y AgCdS-X (azul) (irradiación con lámpara de Xe de 150W ,50 mg de fotocatalizador en 150 mL 0.05M Na ₂ S/ 0.02M Na ₂ SO ₃)	201
Figura 5.16. Imagen captada durante la síntesis de las muestras CdS-X y AgCdS-X donde se observa el cambio de coloración debida a la reducción del azufre elemental con la etilendiamina.	204
Figura 5.17. Esquema de formación de las nanoestructuras preparadas con L-Cisteína: a) ruptura de los complejos metálicos y formación de las primeras unidades Cd-S y Ag-S y b) crecimiento de las nanoestructuras (Ag)CdS a partir de las unidades Cd-S y Ag-S asistido por la EDA	206
Figura 5.18. Imagen de la síntesis de las muestras AgCdS-T donde se observa el cambio de coloración debido a la formación del complejo Ag-Tiourea	207
Figura 5.19. Esquema de formación de las nanoestructuras preparadas con Tiourea: a) Fase de nucleación, b) Etapa de crecimiento y c) Formación de nanobarras (“Rolling mechanism”).....	208
Figura 5.20. Relación entre la fotoactividad (columnas) y band gap (círculos) de los fotocatalizadores de las series CdS-X (rojo) y AgCdS-X (azul)	209
Figura 5.21. Relación entre la fotoactividad (columnas) y tamaño de cristalita (círculos) de los fotocatalizadores de las series CdS-X (rojo) y AgCdS-X (azul)	210

Figura 5.22. Representación esquemática del funcionamiento de la heterounión CdS/Ag ₂ S obtenida en la muestra AgCdS-T	211
Figura 5.23. Isotermas de adsorción/desorción de N ₂ y distribución de los diámetros de poro de los fotocatalizadores de las series X-CdS (símbolos) y X-AgCdS (líneas): a) Nitrato de cadmio, b) Cloruro de cadmio y c) Acetato de cadmio	214
Figura 5.24. Perfiles XRD de los fotocatalizadores: (a) X-CdS y (b) X-AgCdS.....	216
Figura 5.25. Desplazamiento de los perfiles XRD de los fotocatalizadores X-CdS frente a sus homólogas X-AgCdS(a) y detalle de la región 26-27.5° para las series: b) Nitrato; c) Cloruro y d) Acetato	217
Figura 5.26. Cálculo del parámetro de tensión de red (ϵ) de los fotocatalizadores de las series X-CdS (a) y X-AgCdS(b) mediante ajuste lineal por el método Williamson-Hall	218
Figura 5.27. Espectros XPS de los fotocatalizadores X-AgCdS correspondientes a las regiones: (a) Cd 3d y (b) S 2p y (c) Ag 3d.....	219
Figura 5.28. Espectros UV-vis representados según la función de Kubelka Munk para las series de fotocatalizadores: a) X-CdS y b) X-AgCdS.....	221
Figura 5.29. Representación de Tauc para los fotocatalizadores (a) X-CdS y (b) X-AgCdS.....	222
Figura 5.30. Espectros PL obtenidos para los fotocatalizadores preparados con los diferentes precursores de cadmio: a) N-CdS, b) N-AgCdS, c) C-CdS, d) C-AgCdS, e) Ac-CdS y f) Ac-AgCdS	224
Figura 5.31. Imágenes SEM de los fotocatalizadores: a) N-CdS y b) N-AgCdS... ..	226
Figura 5.32. Imágenes SEM de los fotocatalizadores: a) Ac-CdS y b) Ac-AgCdS....	227
Figura 5.33. Imágenes TEM y HRTEM de las nanoestructuras correspondientes a los fotocatalizadores: N-CdS (a y b) y N-AgCdS (c y d)	228
Figura 5.34. Imágenes TEM y HRTEM de las nanoestructuras correspondientes a los fotocatalizadores: Ac-CdS (a y b) y Ac-AgCdS(c y d).....	229

Figura 5.35. Evolución de la producción de hidrógeno normalizada por unidad de área de los fotocatalizadores de las series X-CdS(rojo) y X-AgCdS(azul) (lámpara de Xe de 150W, 50 mg de fotocatalizador en 150 mL de disolución acuosa (0.05M Na ₂ S/ 0.02M Na ₂ SO ₃)	231
Figura 5.36. Esquema sobre las etapas de formación de los fotocatalizadores preparados con la sal precursora nitrato de cadmio: a)nucleación de los sulfuros y b) Crecimiento orientado de los núcleos.....	233
Figura 5.37. Relación entre la fotoactividad (columnas) y band gap (círculos) para las muestras de las series X-CdS (rojo) y X-AgCdS (azul)	234
Figura 5.38. Relación entre la producción intrínseca de hidrógeno en $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ (columnas) y el tamaño de cristalita (círculos) para las muestras X-CdS (rojo) y X-AgCdS (azul) preparadas con las diferentes sales precursoras de cadmio....	235
Figura 5.39. Isotermas de adsorción/desorción de N ₂ y diámetro medio de poro de los fotocatalizadores de las series CdS-T (símbolos) y AgCdS-T (líneas): (a) T=90°C; (b) T=120°C; (c) T=150°C and (d) T=190°C (Cont.)	238
Figura 5.40. XRD de las muestras de la serie CdS-T: a) perfiles de difracción y b) cálculo de la tensión de red (ϵ) mediante ajuste lineal por el método Williamson-Hall	242
Figura 5.41. XRD de las muestras de la serie AgCdS-T: a) perfiles de difracción y b) cálculo de la tensión de red (ϵ) mediante ajuste lineal por el método Williamson-Hall	245
Figura 5.42. Desplazamiento relativo de los picos de difracción del plano (002) debido a la modificación de la cristalinidad (A) y a la inserción de cationes Ag ⁺ (B) en las muestras de la serie AgCdS-T: a) T= 90 °C, b) T=120 °C, c) T=150 °C y d) T=190 °C.....	246
Figura 5.43. Espectros XPS de la serie AgCdS-T correspondientes a las regiones: (a) Cd 3d y (b) S 2p y los correspondientes a la región Ag 3d a las temperaturas (c) T=90°C, (d) T=120°C, (e) T=150°C y (f) T=190°C	248

- Figura 5.44.** Espectros UV-Vis de los fotocatalizadores de las series (a) CdS-T, (b) AgCdS-T y (c) ampliación en el intervalo 500-1400 nm de las muestras AgCdS-T: (■) T=90°C; (□) T=120°C; (▲) T=150°C y (○) T=190°C.....249
- Figura 5.45.** Espectros PL a temperatura ambiente, aplicando una longitud de onda de excitación de 375nm para la serie CdS-T (a: 90 °C; b: 120 °C; c: 150 °C, d: 190 °C).....253
- Figura 5.46.** Espectros PL a temperatura ambiente, aplicando una longitud de onda de excitación de 375nm para la serie AgCdS-T (e: 90 °C; f: 120 °C; g: 150 °C, h:190 °C)255
- Figura 5.47.** Imágenes TEM de los fotocatalizadores: a) CdS-90; b) CdS-120; c) CdS-150; d) CdS-190; e) AgCdS-90; f) AgCdS-120; g) AgCdS-150 y h) AgCdS-190 (Cont.).....256
- Figura 5.48.** Imágenes HR-TEM de los fotocatalizadores: a) CdS-90; b) CdS-120; c) CdS-150, d) CdS-190; e) AgCdS-90; f) AgCdS-120; g) AgCdS-150 y h) AgCdS-190.....258
- Figura 5.49.** Producción de hidrógeno normalizada por unidad de superficie para los fotocatalizadores de las series CdS-T (azul) y AgCdS-T (rojo) (condiciones de reacción: lámpara de Xe de 150W, 50 mg de fotocatalizador en 150 mL de disolución acuosa (0.05M Na₂S/ 0.02M Na₂SO₃).....260
- Figura 5.50.** Relación entre fotoactividad (columnas) y band gap (●) para los fotocatalizadores de las series (a) CdS-T y (b) AgCdS-T262
- Figura 5.51.** Relación entre fotoactividad (columnas) y tamaño de cristalita (●) para los fotocatalizadores de las series (a) CdS-T y (b) AgCdS-T.....263
- Figura 5.52.** Relación entre la fotoactividad de las muestras AgCdS-T respecto a la concentración superficial de Ag₂S (●) y la concentración de quantum dots (■)264
- Figura 5.53.** Esquema descriptivo del sistema ternario CdS/Ag₂S/Ag⁰ observado en las muestras AgCdS-T preparadas a temperaturas superiores a 150°C.....265

Figura 5.54. Esquema descriptivo de los procesos que favorecen la elevada actividad de la muestra AgCdS-120: (a) presencia de quantum dots y (b) formación de heterounión Ag ₂ S/CdS.	266
--	-----

Capítulo 6

Figura 6.1. Esquema de la obtención de óxido de grafeno reducido a partir del grafito	284
Figura 6.2. Procedimientos de reducción mediante ruta solvotérmica (a) y ruta química (b).....	287
Figura 6.3. Perfil de desorción de CO ₂ (m/z = 44) obtenido durante la desorción térmica programada aplicado a las muestras de óxido de grafeno (GO) y óxidos de grafeno reducidos (rGO) bajo atmósfera inerte de Ar (298→1100K): (a) GO, (b) rGO/EDA, (c) rGO/N ₂ H ₄ and (d) rGO/HI.	289
Figura 6.4. Espectros XPS del nivel C 1s de las muestras de óxido de grafeno (GO) y óxidos de grafeno reducidos (rGO): (a) GO; (b) rGO/EDA; (c) rGO/N ₂ H ₄ y (d) rGO/HI.....	290
Figura 6.5. Espectro XPS completo de las muestras (a) GO, (b) rGO/EDA, (c) rGO/N ₂ H ₄ y (d) rGO/HI.....	290
Figura 6.6. Espectros FTIR de las muestras de óxido de grafeno (GO) y óxidos de grafeno reducidos (rGO): (a) GO; (b) rGO/EDA; (c) rGO/N ₂ H ₄ y (d) rGO/HI.....	293
Figura 6.7. Perfiles de difracción de rayos X de las muestras de óxido de grafeno (GO) y óxidos de grafeno reducidos (rGO): (a) GO; (b) rGO/EDA; (c) rGO/N ₂ H ₄ y (d) rGO/HI.....	294
Figura 6.8. Imágenes FE-SEM de las muestras de óxido de grafeno (GO) y óxidos de grafeno reducidos (rGO): (a) GO; (b) rGO/EDA; (c) rGO/N ₂ H ₄ y (d) rGO/HI.....	296

- Figura 6.9.** Espectros Raman correspondientes a las muestras: (a) GO, (b) rGO/EDA, (c) rGO/N₂H₄ y (d) rGO/HI en el intervalo de 800-3200cm⁻¹ (A) y 50-800 cm⁻¹ (B)297
- Figura 6.10.** Mecanismo de reducción de los grupos epoxi (a) y los grupos hidroxilo (b) empleando ácido yodhídrico (HI) como agente reductor (esquema adaptado a partir de la referencia [18]).....299
- Figura 6.11.** Mecanismo de reducción de los grupos epoxi (a) y los grupos hidroxilo mediante dos posibles rutas (b y c) empleando hidracina (N₂H₄) como agente reductor (esquema adaptado a partir de la referencia [40]).....300
- Figura 6.12.** Etapas del mecanismo de reducción de los grupos epoxi e hidroxilo empleando etilendiamina como agente reductor (esquema adaptado a partir de la referencia [45])301
- Figura 6.13.** Imágenes FE-SEM del fotocatalizador CdS de referencia (a) y de los híbridos CdS-rGO/x: (b) CdS-rGO/EDA; (c) CdS-rGO/N₂H₄ y (d) CdS-rGO/HI305
- Figura 6.14.** Difractogramas de rayos X del fotocatalizador CdS referencia y de los híbridos CdS-rGO/x: a) CdS, b) CdS-rGO/EDA, d) CdS-rGO/N₂H₄ y d) CdS-rGO/HI306
- Figura 6.15.** Espectros XPS de alta resolución del nivel C 1s en los fotocatalizadores: a) CdS, b) CdS-rGO/EDA, c) CdS-rGO/N₂H₄ y d) CdS-rGO/HI309
- Figura 6.16.** Espectros XPS de alta resolución del nivel Cd 3d (b) en los fotocatalizadores: a) CdS, b) CdS-rGO/EDA, c) CdS-rGO/N₂H₄ y d) CdS-rGO/HI311
- Figura 6.17.** Representación de Kubelka-Munk del espectro UV-vis de los híbridos CdS-rGO/x y del fotocatalizador CdS de referencia: a) CdS, b) CdS-rGO/EDA, c) CdS-rGO/N₂H₄ y d) CdS-rGO/HI.....311
- Figura 6.18.** Gráfico de Tauc obtenido a partir de la función de Kubelka-Munk para la determinación del band gap de los híbridos CdS-rGO/x y del fotocatalizador

- CdS de referencia: a) CdS, b) CdS-rGO/EDA, c) CdS-rGO/N₂H₄ y d) CdS-rGO/HI..... 311
- Figura 6.19.** Espectros de fotoluminiscencia del fotocatalizador CdS de referencia (a) y los híbridos CdS-rGO/x: b) CdS-rGO/EDA, c) CdS-rGO/N₂H₄ y d) CdS-rGO/HI..... 313
- Figura 6.20.** Representación de los planos basales del grafeno correspondientes a: (a) predominio de regiones sp², (b) dominios sp² fracturados y (c) dominios sp² interconectados..... 315
- Figura 6.21.** Evolución con el tiempo de la producción de hidrógeno sobre el fotocatalizador CdS de referencia y los sistemas híbridos CdS-rGO/x: a) CdS, b) CdS-rGO/EDA, c) CdS-rGO/N₂H₄ y d) CdS-rGO/HI. (lámpara de Xe de 150W, 50 mg de fotocatalizador en 150 mL de disolución acuosa (0.05M Na₂S/ 0.02M Na₂SO₃))..... 315
- Figura 6.22.** Representación esquemática de la relación estructura-actividad del fotocatalizador CdS de referencia y de los híbridos CdS-rGO/x.....321
- Figura 6.23.** Difractogramas de rayos X de los fotocatalizadores AgCdS-X: a) AgCdS-1, b) AgCdS-5, c) AgCdS-10 y d) AgCdS-15.....324
- Figura 6.24.** Representación de Kubelka-Munk del espectro UV-vis correspondiente al estudio del efecto de la carga de plata en sistemas AgCdS: a) 1%, b) 5%, c) 10% y d) 15%..... 325
- Figura 6.25.** Producción de hidrógeno (μmol) de los fotocatalizadores correspondiente al estudio del efecto de la carga de plata en sistemas AgCdS (lámpara de Xe de 150W 50 mg de fotocatalizador en 150 mL de disolución acuosa de agente de sacrificio (0.05M Na₂S/ 0.02M Na₂SO₃)).....326
- Figura 6.26.** Comparación de la producción de hidrógeno en μmol y la producción normalizada por unidad de superficie para los fotocatalizadores de la serie AgCdS-X..... 327

- Figura 6.27.** Relación entre la fotoactividad intrínseca ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$) y el tamaño de cristalita correspondiente al estudio del efecto de la carga de plata en sistemas AgCdS.....327
- Figura 6.28.** Relación entre producción de hidrógeno (μmol) y band gap correspondiente al estudio del efecto de la carga de plata en sistemas AgCdS...328
- Figura 6.29.** Relación entre la fotoactividad de las muestras AgCdS-X respecto a las especies de plata expuestas en superficie (azul) y la densidad de estructuras QD (rojo)329
- Figura 6.30.** Isotermas de adsorción/desorción de N_2 de la muestra de referencia AgCdS y los sistemas híbridos AgCdS/rGO-HI-0.5(a-d) y comparativa del diámetro de poro (e).....331
- Figura 6.31.** Imágenes FE-SEM del fotocatalizadores AgCdS de referencia sin hibridar (a, b) y de los híbridos AgCdS/rGO-HI-0.5 (c, d) AgCdS/rGO-HI-1 (e, f) y AgCdS/rGO-HI-1.5 (g, h).....332
- Figura 6.32.** Difractogramas de rayos X del fotocatalizador AgCdS referencia (a) y de los híbridos AgCdS/rGO-HI-0.5 (b), AgCdS/rGO-HI-1 (c) y AgCdS/rGO-HI-1.5 (d)334
- Figura 6.33.** Espectros XPS de las regiones Ag 3d (A) y C 1s (B) de los fotocatalizadores AgCdS/rGO-0.5 (a), AgCdS/rGO-1 (b) y AgCdS/rGO-1.5 (c).....336
- Figura 6.34.** Representación Kubelka-Munk del espectro UV-vis de los híbridos AgCdS/rGO-HI-X y del fotocatalizador AgCdS de referencia sin hibridar en los intervalos de 250-750 nm (a) y 500-1500 nm (b)337
- Figura 6.35.** Espectros de fotoluminiscencia del fotocatalizador de referencia AgCdS y los híbridos AgCdS/rGO-X.....339
- Figura 6.36.** Evolución con el tiempo de la producción de hidrógeno sobre el fotocatalizador de referencia AgCdS y los sistemas híbridos AgCdS/rGO-X

(lámpara de Xe de 150W 50 mg de fotocatalizador en 150 mL de disolución acuosa (0.05M Na ₂ S/ 0.02M Na ₂ SO ₃)).....	341
Figura 6.37. Producción de hidrógeno (μmol) y valores de producción normalizada por unidad de superficie (μmol/m ²) de la muestra AgCdS sin hibridar y los híbridos AgCdS/rGO-X.....	342
Figura 6.38. Relación entre la fotoactividad de la muestra AgCdS sin hibridar y los híbridos AgCdS/rGO-X respecto al band gap	343
Figura 6.39. Relación entre la fotoactividad intrínseca (μmol/m ²) y el tamaño de cristalita del fotocatalizador de referencia AgCdS y los sistemas híbridos AgCdS/rGO-X.....	343
Figura 6.40. Relación entre la producción de hidrógeno (μmol) y los porcentajes atómicos superficiales de carbono y plata metálica calculados mediante XPS...344	
Figura 6.41. Evolución con el tiempo de la producción de hidrógeno sobre el fotocatalizador de referencia AgCdS y los sistemas híbridos 0.5-S y 0.5-MF (lámpara de Xe de 150W, 50 mg de fotocatalizador en 150 mL de disolución acuosa de agente de sacrificio (0.05M Na ₂ S/ 0.02M Na ₂ SO ₃)).....	346

Anexo III. Publicaciones y contribuciones a congresos derivados de la Tesis Doctoral

Publicaciones

E.Soto, F. Vaquero, N. Mota, R. M. Navarro and J. L. G. Fierro, “*CdS photocatalysts modified with Ag: Effect of the solvothermal temperature on the structure and photoactivity for hydrogen production*”, Catalysts, 9, 110, 2019; doi:10.3390/catal9020110

E. Soto, F. Vaquero, N. Mota, S. Fateixa, T. Trindade, R.M. Navarro and J.L.G. Fierro, “*Structure and photoactivity for hydrogen production of CdS nanorods modified with In, Ga, Ag-In and Ag-Ga and prepared by solvothermal method*”, Materials Today Energy, 9, 345-358, 2018

I. Murillo Leo, E. Soto, F. Vaquero, N. Mota, R.M. Navarro y J.L.G. Fierro, “*Influence of the reduction of graphene oxide (rGO) on the structure and photoactivity of CdS-rGO hybrid systems*”, International Journal of Hydrogen Energy 42(19), 2017, pp. 13691-13703

I. Murillo Leo, E. Soto, F. Vaquero, N. Mota, D.Liuzzi, R. Guil-López, R.M. Navarro y J.L.G. Fierro, “*Influence of the reduction of graphene oxide with hydroiodic acid on the structure and photoactivity of CdS-rGO hybrids*”, Topics in Catalysis, Volume 60, Issue 15-16, 1 September 2017, Pages 1183-1195

Contribuciones en formato póster

E. Soto, F. Vaquero, R.M. Navarro and. J.L. García Fierro, “*Effect of the Cd:S ratio on the structure and photoactivity of CdS-Ag photocatalysts prepared by solvothermal method*”, 10th European meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications (SPEA10), 4-8 Junio 2018, Almería (España)

E. Soto, F. Vaquero, R.M. Navarro and. J.L. García Fierro, “*Structure and photoactivity of CdS-M (M=Ag, In, Ga) photocatalysts prepared by solvothermal method*”, VI Symposium on Hydrogen, Fuel Cells and Advanced Batteries (HYCELTEC 2017), 19-23 Junio 2017, Oporto (Portugal)

E. Soto, F. Vaquero, I. Murillo, R.M. Navarro and. J.L. García Fierro, “*Effect of aliovalent cation doping (Ag, In or Ga) on the photocatalytic properties of CdS*”, 1st FOTOFUEL School & Conference: “Current challenges in solar fuels production”, 25-27 Octubre 2016, Almería (España)

E. Soto, F. Vaquero, I. Murillo, R.M. Navarro and. J.L. García Fierro, “*Ag⁺, Ga³⁺ and In³⁺ doping on CdS and its influence on the structure and photoactivity*”, 3rd International Symposium on Catalysis for Clean Energy and Sustainable Chemistry (CCESC 2016), 7-9 Septiembre 2016

F. Vaquero, E. Soto, R.M. Navarro and. J.L. García Fierro, “*Synthesis of CdS nanorods by an ethylenediamine assisted solvothermal method for photocatalytic hydrogen evolution*”, 3rd International Symposium on Catalysis for Clean Energy and Sustainable Chemistry (CCESC 2016), 7-9 Septiembre 2016

I. Murillo Leo, E. Soto, F. Vaquero, R.M. Navarro and J.L.G. Fierro, “*Influence of the chemical reduction of graphene oxide with hydroiodic acid in the structure and photoactivity of CdS-rGO hybrid systems*”, 3rd International Symposium on Catalysis for Clean Energy and Sustainable Chemistry (CCESC 2016), 7-9 Septiembre 2016

E. Soto, F. Vaquero, I. Murillo, R.M. Navarro and. J.L. García Fierro, *“Influence of sulfur and cadmium sources on the nanostructure and photoactivity of solvothermal CdS”*, World Hydrogen Energy Conference (WHEC 2016), 13-16 Junio 2016, Zaragoza (España)

Contribuciones orales

E. Soto, F. Vaquero, R.M. Navarro and. J.L. García Fierro, *“Structure and photoactivity of Ag-CdS photocatalysts prepared by solvothermal method at different temperature”*, European Hydrogen Energy Conference (EHEC 2018), 14-16 Marzo 2018, Málaga (España)

E. Soto, F. Vaquero, I. Murillo, R.M. Navarro and. J.L. García Fierro, *“Effect of aliovalent cation doping (Ag, In or Ga) on the photocatalytic properties of CdS”*, 1st FOTOFUEL School & Conference: “Current challenges in solar fuels production”, 25-27 Octubre 2016, Almería (España)

I. Murillo Leo, E. Soto, F. Vaquero, R.M. Navarro and J.L.G. Fierro, *“Influence of the chemical reduction of graphene oxide on the structure and photoactivity of CdS-rGO hybrid systems”*, World Hydrogen Energy Conference (WHEC 2016), 13-16 Junio 2016, Zaragoza (España)